ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG IN ZÜRICH,
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN,
A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ,
SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA,
W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD
EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

SECHSUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 158 FIGUREN IM TEXT UND EINEM BILDNIS VON VAN 'T HOFF IN HELIOGRAVÜRE

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1911

W
Ot

R.

J.

Er
H.

G.

R.

Fo
Wa

Jul

Ma

The

A.1
F. 1

Aag
Jam

E. (
P. 1

Ala

Inhalt des sechsundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 28. Februar 1911.

Heft 2.

Ausgegeben am 14. März 1911.

Heft 3.

Ausgegeben am 14. März 1911.

Heft 4.

Ausgegeben am 18. April 1911.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 5. Mai 1911.

Heft 6.

Ausgegeben am 9. Mai 1911.

Bücherschau.

Chemische Weltliteratur.

Von

Wilhelm Ostwald[1]).

(Eingegangen am 15. 12. 10.)

Während bekanntlich chemische Formeln überall in der ganzen Welt verstanden werden, unabhängig von der besondern Sprache, in welcher der Text geschrieben ist, ist das Verständnis des laufenden Textes von der Kenntnis der betreffenden Sprache abhängig. Da nun die Wissenschaft im allgemeinen und die Chemie wegen der verhältnismässig sehr grossen Anzahl der mit ihr Vertrauten in ganz besonderm Grade international ist, so besteht hier ein sehr dringendes Bedürfnis, die Schwierigkeiten zu überwinden, welche durch den Gebrauch verschiedener Sprachen in derselben Wissenschaft hervorgerufen werden, und welche beständig grösser und störender werden. Denn neben den drei „grossen" Sprachen, die von sehr zahlreichen Gruppen innerhalb der Kulturmenschheit gesprochen oder doch wenigstens so weit gekannt werden, dass man sie zu lesen (wenn auch nicht zu sprechen oder zu schreiben) versteht, gibt es „kleinere" Sprachen, wie italienisch, russisch, spanisch usw., deren Vertreter mehr und mehr wertvolle Beiträge zu unserer Wissenschaft liefern. Während aber früher das Hauptgewicht darauf gelegt wurde, dass diese Beiträge so bald und so ausgiebig wie möglich der Allgemeinheit bekannt wurden, und daher die Angehörigen solcher kleinerer Sprachgruppen ihre Arbeiten in einer der drei genannten Sprachen veröffentlichten, wobei zumeist äussere Gründe die Wahl der einen oder andern bestimmten, ist gegenwärtig eine zunehmende Neigung entstanden, auch die wissenschaftlichen Arbeiten in der nationalen Sprache des Verfassers erscheinen zu lassen. Wie man diese Tendenzen auch beurteilen mag, so wird man doch unter allen Umständen in der zunehmenden Vielsprachigkeit der wissenschaftlichen Veröffentlichungen ein schweres Hindernis für deren rechtzeitige Verbreitung und angemessene Entwicklung sehen. Denn es geht ein zunehmend grösserer Teil der Energie des einzelnen Mitarbeiters für die Überwindung der sprachlichen Schwierigkeiten auf, oder es wird

[1]) Für den Inhalt dieses Aufsatzes übernimmt der Verfasser die alleinige Verantwortung.

gar durch die zunehmende Unmöglichkeit, den Gesamtbetrag der gleichzeitigen Arbeit zu übersehen, überflüssige Arbeit gemacht, indem dasselbe Problem an verschiedenen, sprachlich getrennten Stellen gleichzeitig bearbeitet oder der Fortschritt durch die Unkenntnis des bereits anderweit Geleisteten verzögert wird.

Hierdurch ist in der Chemie die Frage besonders dringend geworden, ob nicht durch die Einführung einer internationalen, d. h. allgemein verständlichen Sprache für alle wissenschaftlichen Publikationen alle diese Hindernisse auf einmal beseitigt werden können. Bekanntlich hat bereits einmal das Latein eine solche Rolle gespielt, und die Anwendung desselben hat sich sogar in einem besondern chemischen Gebiete bis heute erhalten, nämlich bei der Ausschreibung von ärztlichen Rezepten. Leider ist hier der Gewinn nur sehr gering, da der Fall, dass das Latein die einzige Verständigungsmöglichkeit zwischen Arzt und Apotheker bildet, praktisch äusserst selten vorkommt. Die Wiedereinführung des Lateins zu allgemeinen wissenschaftlichen Zwecken scheitert daran, dass diese Sprache für die exakten wissenschaftlichen Begriffe gerade in der Chemie und den angrenzenden Wissenschaften keine eindeutigen Ausdrucksformen hat; ausserdem ist sie wegen ihrer sehr verwickelten Formen sehr schwer zu erlernen. Ebenso wenig kann die Wahl auf eine der nationalen Sprachen fallen, weil die entsprechende Nation hierdurch einen zu grossen Vorteil allen andern gegenüber gewinnen würde; auch trifft der Einwand der Schwierigkeit bei allen diesen „natürlichen" Sprachen mehr oder weniger zu.

Der Ausweg, eine künstliche Sprache für die Zwecke des internationalen Verkehrs zu schaffen, ist lange Zeit als unausführbar angesehen worden, und man muss auch zugestehen, dass die frühern Versuche in solcher Richtung das ablehnende Urteil verdienten, das ihnen erteilt worden ist. Aber ebenso, wie die ersten Versuche zur Festlegung einer zuverlässigen Einheit für Länge und Masse, für Elektrizitätsmenge und Spannung, für den Temperaturgrad und die Wärmeeinheit unzulänglich ausgefallen sind, während sie gegenwärtig allen billigen Ansprüchen gemäss geregelt sind, so ist es auch mit den künstlichen Sprachen gegangen. In der Hilfssprache Ido (ein verbessertes und für dauernde künftige Verbesserung organisiertes Esperanto) liegt gegenwärtig ein Verkehrsmittel vor, dessen Anwendbarkeit bereits vielfach bewährt worden ist, und dessen dauernde Anpassung an seine Zwecke auch für die Zukunft durch eine internationale Organisation gesichert ist.

Diese Sprache schliesst sich im allgemeinen den gebräuchlichen Formen der europäischen Sprachen an, vereinfacht diese aber durchaus im Sinne der Einfachheit und Eindeutigkeit. Ihre Grundprinzipien seien kurz dargelegt, damit man deren Rationalität beurteilen kann.

Die Buchstaben sind die allgemein gebräuchlichen lateinischen, die sich auf jeder Schreibmaschine und in jedem Setzerkasten finden. Alle besondern Zeichen (Akzent, Zirkumflex u. dergl.) sind vermieden, ebenso alle Doppelbuchstaben in den Wortwurzeln[1]).

Die Buchstaben werden im allgemeinen wie im Deutschen ausgesprochen, doch jeder nur auf eine Weise. So lautet c immer wie ts, nie wie k, g wie in gut, j wird wie im französischen jour ausgesprochen, s ist immer hart, z immer weich, wie das S in Sonne. Ferner wird *v* wie das deutsche w und y wie das deutsche j ausgesprochen. Die Vokale haben alle die deutsche Aussprache, wobei es nur darauf ankommt, dass man sie deutlich voneinander unterscheiden kann. Der deutsche Laut sch wird durch sh, der Laut tsch durch ch wiedergegeben. Damit ist alles die Aussprache Betreffende gesagt; die Orthographie ist natürlich rein phonetisch.

Für die Grammatik besteht das Prinzip, dass eine jede Abwandlung des Sinnes nur einmal zum Ausdruck gebracht wird; damit fallen die Zuordnungen oder Übereinstimmungen verschiedener Redeteile fort, welche in den natürlichen Sprachen so viele Schwierigkeiten und Fehler bedingen. Ferner sind die Redeteile durch ihre Endungen gekennzeichnet. So enden die Hauptwörter auf -o, Mehrzahl -i; andere Änderungen erfahren sie nicht[2]). Das Eigenschaftswort endet auf -a und ist unveränderlich, ebenso das Umstandswort, das auf -e endet. Eine Deklination des Hauptworts gibt es nicht; sie wird durch Präpositionen ersetzt, die alle mit dem unveränderten Hauptwort verbunden werden.

Beim Zeitwort wird die Gegenwart durch den Vokal a in der letzten Silbe gekennzeichnet, die Vergangenheit durch i, die Zukunft durch o und die Bedingtheit durch u. Der Infinitiv endet auf r unter Voransetzung des entsprechenden Vokals. Der Indikativ endet ebenso auf s. Das aktive Partizip hat -nt- (unter Zufügung von a, e oder o, je nachdem es adjektivisch, adverbial oder substantivisch gebraucht wird), das passive Partizip hat -t- mit gleichen Abwandlungen. Die

[1]) Durch Zusammensetzung von Worten können zwei gleiche Buchstaben zusammentreffen.

[2]) Wo es die Deutlichkeit erfordert (bei Inversionen), kann der Akkusativ durch ein angehängtes n gekennzeichnet werden.

Passivformen des Infinitivs und Indikativs werden durch Einschaltung der Silbe -es- zwischen Stamm und Endung gebildet.

Die Betonung liegt meist auf dem Vokal, der vor dem letzten Konsonanten steht.

Hiermit ist die Grammatik im engern Sinne erledigt. Es gibt noch 30 bis 40 Vor- und Nachsilben, durch welche der Sinn des Stammwortes in ganz bestimmter Weise abgeändert wird. Doch gehören diese mehr in das Wörterbuch.

Was dieses anlangt, so enthält es vorwiegend Ausdrücke für Stammbegriffe, die durch die Anhängung der betreffenden Endung die Form von Hauptwörtern, Eigenschaftswörtern usw. annehmen. Diese Wortstämme sind nach dem Grundsatz der grössten Internationalität gewählt, so dass sie von vornherein möglichst vielen Menschen bekannt sind. Vermöge des Umstands, dass zweimal eine romanische Sprache die grösste Verbreitung von allen genossen hat (nämlich lateinisch und französisch), sind die Wortstämme im Ido vorwiegend von romanischer Form. Dies entspricht beiläufig durchaus den in der wissenschaftlichen Nomenklatur der natürlichen Sprachen herrschenden Gewohnheiten.

Soviel sei über die Grundsätze dieser künstlichen Sprache hier mitgeteilt; Eingehenderes findet man in der Beilage und in den dort angezeigten ausführlichen Hilfsmitteln zur Erlernung der Ido-Sprache. Doch wird das Gesagte genügen, um das Verständnis allgemeiner Ido-Texte zu ermöglichen.

Was nun die Anwendung dieser (oder jeder andern) künstlichen Sprache für wissenschaftlich-chemische Zwecke anlangt, so ist hierfür noch die Feststellung einer chemischen Nomenklatur erforderlich. Da die verschiedenen natürlichen Sprachen, insbesondere die genannten drei Hauptsprachen, weder in sich selbst, noch beim Vergleich miteinander eine konsequente Nomenklatur besitzen, so liegt hier noch eine besondere Aufgabe vor, nämlich unter den vorhandenen verschiedenen Formen die zweckmässigste und konsequenteste zu wählen oder zu gestalten. Im Gegensatze zu den natürlichen Sprachen stellen die künstlichen ein durchaus plastisches Material dar, das durch keinerlei Tradition oder Gewohnheit (die man mit dem hochtrabenden Namen des „Geistes der Sprache" zu unverdienter Bedeutung zu erheben pflegt) Inkonsequenzen oder Unzweckmässigkeiten erzwingt. So ist es denn auch leicht möglich gewesen, für die einfachern Verhältnisse der anorganischen Chemie ein System von Bezeichnungen zu schaffen, welches schon jetzt allen Systemen in den natürlichen Sprachen überlegen genannt werden darf.

Indem ich dazu übergehe, dieses System darzulegen, muss ich vor-

ausschicken, dass es das Produkt einer gemeinsamen Arbeit ist, zu der sich die Herren Professor Pfaundler, Lorenz, Couturat und Dr. Liesche mit mir vereinigt hatten. Ferner soll noch besonders betont werden, dass es sich hier um einen motivierten Vorschlag handelt, der vorläufig in Benutzung genommen werden soll, um einen Versuch in grösserm Massstabe zu machen. Nachdem sich aber ein grösserer Kreis von Fachgenossen von der allgemeinen und grundsätzlichen Brauchbarkeit dieses internationalen Hilfsmittels überzeugt haben wird, ist zu erwarten, dass durch einen internationalen Kongress eine Arbeitskommission ernannt werden wird, welche die ganze Aufgabe noch einmal überarbeitet[1]). Denn bis dahin werden sich etwaige Unzulänglichkeiten der hier vorgelegten Arbeit herausgestellt haben.

Ferner soll noch besonders betont werden, dass zunächst nur die einfachern Verhältnisse haben berücksichtigt werden können. Gebiete, wie etwa die Metallammoniakverbindungen, in denen gegenwärtig noch nicht einmal in irgend einer nationalen Sprache eine allgemein angenommene Nomenklatur besteht, sind natürlich zunächst ausgeschlossen. Doch sei die Bemerkung gestattet, dass auch für solche schwierige Probleme die plastische Kunstsprache mannigfaltigere und geschmeidigere Formen darbietet als irgend eine natürliche. Dasselbe gilt, wie schon hier bemerkt werden mag, für die organische Chemie.

Die chemische Nomenklatur setzt sich eigentlich aus zwei verschiedenen Abteilungen zusammen, von denen die erste die Namen der chemischen Begriffe, die andere die der chemischen Stoffe umfasst. Die erste nimmt ihre Ausdrücke meist aus der allgemeinen Sprache, was dann zur Folge zu haben pflegt, dass sie in nicht sehr genauer und regelmässiger Weise gebildet und gebraucht werden. So wird beispielsweise im Deutschen keineswegs sorgfältig zwischen dem chemischen Begriff Stoff und dem physikalischen Begriff Körper unterschieden, und Wendungen wie: Schwefel ist ein gelber Körper, statt gelber Stoff, sind ganz gebräuchlich. Im Ido, wo noch keine schlechten Gewohnheiten bestehen, kann man von vornherein das Prinzip der Eindeutigkeit durchführen, so dass jedem Begriff nur ein einziges Wort zugeordnet wird, und dass jedes Wort nur einen einzigen Begriff bezeichnet. Da dies Prinzip bereits in der allgemeinen Ido-Sprache durchgeführt ist (wobei allerdings der erste Teil des Prinzips, dass jeder Begriff nur einen Namen haben soll, nicht streng gehandhabt worden ist),

[1]) Die gegenwärtig in der Bildung begriffene internationale Organisation der chemischen Gesellschaften wird sich wohl seinerzeit auch mit dieser Angelegenheit befassen.

so lassen sich die Wörter der allgemeinen Sprache fast überall auch für die chemischen allgemeinen Begriffe benutzen. Die nicht eben vielen Ausdrücke, die sich hier nicht finden, sondern spezifisch chemisch sind, besitzen ihrerseits fast alle bereits ihre internationalen (lateinischen oder griechischen) Bezeichnungen, welche daher bloss auf die äussere Form des Ido gebracht zu werden brauchen, um ihren Zweck ausreichend zu erfüllen. Die Bearbeitung eines chemischen Wörterbuches der Ido-Sprache ist übrigens in Aussicht genommen; das Material hierfür ergibt sich aus dem praktischen Anwendungsexperiment, von dem hernach die Rede sein wird.

Was den andern Teil der Aufgabe, die Nomenklatur der chemischen Stoffe, anlangt, so besitzen wir ja bekanntlich hier bereits ein System vollkommen internationaler Bezeichnungen in Gestalt der chemischen Formeln. Diese genügen aber nur den Bedürfnissen des geschriebenen, nicht denen des gesprochenen Wortes. Soll eine möglichst zweckmässige internationale Nomenklatur gefunden werden, so wird man sich am besten so nahe als möglich an die chemische Zeichensprache zu halten haben.

Nun besteht das Prinzip der chemischen Formeln darin, dass man die Zeichen der Elemente, aus denen die Verbindungen bestehen, einfach nebeneinandersetzt, wobei man gegebenenfalls besonders häufig vorkommende Gruppen als Radikale besonders kennzeichnet. Nach den gleichen Grundsätzen sollte eine rationelle Wortbezeichnung durchgeführt werden.

Es wird also zuerst nötig sein, die internationalen Namen der Elemente zu bestimmen. Hierfür sind folgende Grundsätze massgebend.

Während die chemischen Zeichen bereits international sind (mit einigen Ausnahmen, die hoffentlich bald verschwinden werden), sind es die Namen nur teilweise. International sind insbesondere die Namen der seltenern oder in neuern Zeiten entdeckten Elemente, während die altbekannten in den verschiedenen Sprachen verschieden heissen. Natürlich sind die übereinstimmenden Namen einfach beizubehalten, während für die verschiedenen eine Auswahl zu treffen ist.

Nun hat Berzelius auch für diese „gewöhnlichen“ Elemente lateinische Namen eingeführt, aus denen er die Abkürzungen für die Zeichensprache gebildet hat, wie z. B. ferrum, *Fe*, für Eisen. Solche Namen sind daher beizubehalten, da es wichtig ist, dass in der internationalen Nomenklatur Zeichen und Name sich entsprechen. Leider ist es nicht allgemein möglich, diesen Grundsatz durchzuführen, ohne mit andern Bedürfnissen in Widerspruch zu geraten. Insbesondere

müssen in Ido alle die Namen, die im Lateinischen mit *C* und einem Konsonanten (oder den Vokalen *a* und *o*) darauf anfangen, in denen also das *C* wie *K* gesprochen wird, in Ido mit *K* geschrieben werden, da sonst unverständliche Laute entstehen würden. Wenn man das Chlor in Ido chloro oder cloro schreiben wollte, so würde das erste Wort tschloro, das zweite tsloro ausgesprochen werden müssen. Das sind so schwierige und dem Gebräuchlichen gegenüber so fremdartige Laute, dass an ihre Einführung nicht gedacht werden kann. Man muss den Namen kloro wählen und die Verschiedenheit des Namens und des Zeichens *Cl* in Kauf nehmen. Vielleicht wird man künftig, wenn die Hilfssprache ganz allgemein angewendet wird, an Stelle des jetzigen Zeichens *Cl* das der Schreibweise ***Kl*** einführen. Bis dahin muss die Verschiedenheit zwischen Wort und Zeichen ertragen werden, die übrigens in gewissem Umfange in allen natürlichen Sprachen vorhanden ist.

Ferner haben wir hier Gelegenheit, einen Fehler gut zu machen, den die meisten natürlichen Sprachen bei den Namen gerade der häufigsten Elemente begangen haben: dass sie diese viel zu lang gewählt haben. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff sind unter diesem Gesichtspunkt so ungeschickt wie möglich gebildet. Wir sagen deshalb in Ido für diese Elemente: oxo, hido, nitro und karbo. Einige andere derartigen Abkürzungen und Vereinfachungen ergibt die Gesamtübersicht der Elementennamen, die sich in der nachstehenden Tabelle (S. 8) finden, zu welcher alsbald Erläuterungen folgen.

Ag argento. Das allgemeine Wörterbuch hat für Silber arjento, das wir ohne weiteres annehmen könnten, wenn nicht im internationalen Zeichen der Buchstabe *g* vorkäme, den man womöglich auch im Namen erhalten sollte. So ist vorgeschlagen worden, die Form argento für die chemischen Stoffe anzunehmen, während arjento für den allgemeinen Gebrauch bleibt. Der silberne Mond würde mit arjenta luna übersetzt werden, während der Satz: Silber ist in Salpetersäure löslich, in Ido hiesse: argento esas solvebla en nitratocido.

Al alumino. Die Endung -ino dient in Ido dazu, die weibliche Form des ursprünglichen Begriffs zu kennzeichnen; so heisst patro Vater, patrino Mutter; in Alumino wäre diese Bedeutung nicht vorhanden, und das würde einen Widerspruch gegen das Prinzip der Eindeutigkeit ergeben. Indessen hat sich erwiesen, dass auch noch zahlreiche andere Endungen, welche für chemische Verbindungen international in Gebrauch sind, derartige Zusammentreffen mit bestimmten Ido-Suffixen ergeben, so dass solche sich allgemein nicht vermeiden lassen. Es wird also nötig sein, bis auf weiteres bei wissenschaftlichen Ausdrücken

Ac Aktino (*Ak*).
Ag Agento.
Al Alumino.
Ar Argono.
As Arseno.
Au Aurô.
B Boro.
Ba Bario.
Be Berilo.
Bi Bismuto
Br Bromo.
C Karbo (*K*).
Ca Kalco (*Kc*).
Cd Kadmo (*Kd*).
Ce Cero.
Cl Kloro (*Kl*).
Cr Kromo (*Kr*).
Co Kobalto (*Ko*).
Cs Cesio.
Cu Kupro (*Ku*).
Dy Disprozo (*Ds*).
Er Erbo.
Eu Europo.
F Fluoro.
Fe Fero.
Ga Galio.
Gd Gadolinio.
Ge Germanio.
H Hido.
He Helo.
Hg Merkuro (*Mr*).
In Indo.
I Ido.
Io Ionio.
Ir Irido.
K Kalio (*Ka*).
Kr Kripto.
La Lantano.
Li Litio.
Lu Luteto.
Mg Magnezio.
Mn Mangano.
Mo Molibdo.
N Nitro.
Na Natro.
Nd Neodimo.
Ne Neono.
Ni Nikelo.
O Oxo.
Os Osmo.
P Fosfo (*Fo*).
Pb Plumbo.
Pl Palado.
Po Polono.
Pr Praseodimo.
Pt Platino.
Ra Radiumo.
Rb Rubido.
Rh Rodio.
Ru Ruteno.
S Sulfo.
Sa Samaro.
Sb Stibo.
Sc Skando (*Sk*).
Se Seleno.
Si Siliko.
Sn Stano.
Sr Stronco.
Ta Tantalo.
Tb Terbo.
Te Teluro.
Th Torio (*To*).
Ti Titano.
Tl Talio.
Tu Tulio.
U Urano.
V Vanado.
W Wolframo.
X Xenono.
Y Yitro.
Y Yiterbo.
Zn Zinko.
Zr Zirkono.

derartige Formen zuzulassen, namentlich solche, bei denen die Gefahr eines Missverständnisses überhaupt nicht vorhanden ist. Denn da ein Wort alumo nicht existiert, so kann auch alumino nicht dessen weibliche Form sein. Allenfalls könnte man hier alumeno sagen.

Au auro. Die internationalste Form für dieses Wort ist oro, doch ist auro wieder wegen der Übereinstimmung mit dem internationalen Zeichen vorzuziehen. Man kann hier auch die beim Silber gemachten Bemerkungen anwenden.

B boro. Dies ist die beste Möglichkeit, das internationale Wort Bor in Ido wiederzugeben. Nun existiert das Wort borar, bohren, aus dem sich das Hauptwort boro, das Bohren, ableitet, doch wird dieses kaum jemals gebildet und gebraucht werden. Auch hier muss also eine Freiheit für die wissenschaftliche Sprache in Anspruch genommen werden, die für die allgemeine Sprache unzulässig wäre.

C karbo. Hier haben wir einen wichtigen Fall, wo das Zeichen den Buchstaben *C* hat, während die Aussprache international *K* fordert.

Es ist also hier der Widerspruch, der sich nicht heben lässt, vorläufig zuzulassen. In der Zukunft, wenn Ido in allgemeinen Gebrauch bei den Chemikern gekommen sein wird, mag einmal das Zeichen *K* für karbo eingeführt werden: bis dahin wird man den Unterschied ebenso tolerieren, wie man etwa im Deutschen den Unterschied *Pb* und Blei usw. toleriert.

Aus karbo leitet sich für die Karbonate der Name karbato ab, und man könnte fragen, ob nicht lieber der Name karbono einzuführen wäre, der karbonato gäbe. Dies würde indessen ähnliche Widersprüche an anderer Stelle bewirken; Carboxyl, Carbamid usw. enthalten das Radikal karb- und nicht karbon-. So scheint es besser, die kürzere Form karbo beizubehalten und die Karbonate karbati statt karbonati zu nennen. Der Name karbono kann seinerseits für den chemisch unbestimmtern Stoff Kohle des gewöhnlichen Lebens beibehalten werden.

Gd gadolino. Hier haben wir wieder die Endigung -ino, ohne dass eine weibliche Form gemeint ist. Da der Name von dem schwedischen Chemiker Gadolin abgeleitet ist, kann auf das *i* in der vorletzten Silbe nicht verzichtet werden, und wir haben ein weiteres Beispiel für die Notwendigkeit einer grössern Freiheit in den wissenschaftlichen Fachausdrücken.

H hido. Die Abkürzung von hydrogenium auf hido sieht ziemlich gewaltsam aus, doch rechtfertigt sie sich aus mehrern Gründen. Am wenigsten kommt in Betracht, dass das allgemeine Wörterbuch das Wort hidro, Wasserschlange, enthält, denn dieses ist nicht wichtig und kann durch ein anderes ersetzt werden. Massgebend ist dagegen gewesen, dass wir zwei verschiedene Wörter brauchen, von denen eines den Wasserstoff und seine Verbindungen bezeichnet, das andere das Wasser. In der gegenwärtigen chemischen Nomenklatur wird dies nicht unterschieden. Hydrobenzol könnte ebensowohl eine Verbindung von Benzol mit Wasser, wie eine mit Wasserstoff bezeichnen. So wurde hidro für Wasser beibehalten (hydro kann man nicht schreiben, weil *y* ein Konsonant ist) und hido für Wasserstoff eingeführt. Hierbei war massgebend, dass für dieses so überaus häufige Element ein kurzer Name notwendig ist, der durch Fortlassung des nicht charakteristischen -genium erreicht worden ist. Wie man sehen wird, lässt es sich gut in zusammengesetzte Wörter einführen.

Hg merkuro. Das von Berzelius benutzte griechische Wort hydrargyrum, das als Grundlage für das Zeichen *Hg* gedient hat, ist erstens sehr lang, zweitens nicht international. So wurde der Vorschlag, der zunächst auftauchte, das Wort in hidargo zu verkürzen, verworfen

und dafür das ziemlich internationale merkuro angenommen. Für die Zukunft ist demgemäss auch das Zeichen *Mk* vorgesehen.

K kalio. Im Wörterbuche findet sich dieses Wort mit der Bedeutung Wachtel. Dieses ist deshalb in qualio (ital. quaglio) umgewandelt worden, während die ganz internationale Form kalio für das Element beibehalten worden ist.

Mg magnesio. Die Form magnio ist nicht international, aber kürzer und gelegentlich im Deutschen auch in Gebrauch. Sie wird vielleicht fakultativ oder probeweise zuzulassen sein.

Pt platino. Die Form platino ist international; anderseits wird in vielen Zusammensetzungen die kürzere Form plat- gebraucht. Es erscheint zweckmässiger, die längere einzuführen, wenn man hierbei auch einen neuen Fall der Endung -ino hat. Denn das Wort plato ist in der Technik zu Wiedergabe des Begriffes Plate in seinen verschiedenen Formen unentbehrlich.

Y yitro und *Yb.* yiterbo haben diese Schreibweise erhalten, um die Übereinstimmung des Zeichens mit dem Namen herzustellen. Denn da in Ido *y* ein Konsonant ist, so kann man nicht ytro und yterbo schreiben. Die gewählte Form ergibt eine möglichst grosse Ähnlichkeit der Aussprache mit der bisherigen.

Die übrigen Elementennamen bedürfen keiner besondern Bemerkungen.

Die vorstehenden Darlegungen sind aus doppeltem Grunde mitgeteilt worden. Einmal erleichtern sie durch die Angabe der Gründe, welche für die Auswahl der einzelnen Formen massgebend gewesen sind, sehr die Einprägung ebendieser Formen; anderseits gewähren sie ein Bild für das allgemeine Verfahren, nach welchem überhaupt diese künstliche Sprache hergestellt worden ist. Man erkennt, dass es sich durchaus um ein technisches Problem handelt, bei welchem die verschiedenen Grundsätze (Internationalität, Eindeutigkeit, Kürze, Leichtigkeit der Aussprache usw.) gegeneinander abgewogen werden, damit ein Maximum an Brauchbarkeit erzielt wird. Ein solches Maximumproblem lässt sich nur lösen, wenn das Gesamtgebilde hinreichend beweglich gehalten wird, um je nach Bedürfnis hier und dort kleine Änderungen vornehmen zu können, die den Bestand des Ganzen nicht gefährden, und deren Durchführung besondere Vorteile bietet, die zuweilen sehr wichtig sind. Eine solche Arbeit ist nicht möglich, wenn wie im Volapük oder Esperanto das Prinzip der Unveränderlichkeit aller einmal angenommenen Formen unbedingt und ohne Rücksicht auf alle andern Forderungen durchgeführt wird. Trotz dieser grossen Freiheit hat die Idosprache be-

reits jetzt, nachdem noch nicht drei Jahre seit ihrem Erscheinen vor der Öffentlichkeit vergangen sind, eine so stabile Form angenommen, dass es dem, der heute die Sprache lernt, gar keine Schwierigkeit macht, auch die ersten Idotexte, die erschienen sind, zu verstehen. Man darf daher sicher sein, dass auch alle spätern Entwicklungen des Ido es nicht mehr erheblich von der gegenwärtigen Form entfernen werden, da das Optimum bereits sehr nahe erreicht zu sein scheint.

Wir wenden uns nun wieder dem Problem der chemischen Nomenklatur zu und erörtern die Frage der Benennungsweise chemischer Verbindungen.

Hier haben wir als Führer die chemischen Formeln zu betrachten, in denen die eindeutige Kennzeichnung der zusammengesetzten Stoffe durch die Angabe der in ihnen enthaltenen Elemente nach Art und Anzahl der Verbindungseinheiten erzielt worden ist. Auf die weitern Eigenschaften, welche in den Formeln zum Ausdruck gebracht sind, wird später eingegangen werden.

Die Formeln lösen das Problem durch einfache Nebeneinanderstellung der Elementenzeichen unter Zufügung der entsprechenden Faktoren. In den Nomenklaturen der einzelnen natürlichen Sprachen findet sich ein gleiches Prinzip gelegentlich angewendet; es ist aber nirgend konsequent als einziges durchgeführt. So sagt man im Deutschen allerdings sachgemäss Chlorkalium, daneben aber auch Eisenchlorid, wo der Elementenname Chlor mit der Ableitungssilbe -id versehen worden ist. Im Englischen und Französischen ist diese umständlichere und durch keine begriffliche Notwendigkeit geforderte Ausdrucksweise allgemein. Wir führen im Gegensatz hierzu die unveränderte Zusammensetzung der Elementennamen grundsätzlich im Ido durch, und zwar dergestalt, dass auch die Reihenfolge der Namen der üblichen Schreibweise der Formeln entspricht.

So wird KCl kalio kloro, FeS fero sulfo genannt, gemäss der Regel, dass das positive Element vorangeht. Wismutoxychlorid heisst bismuto oxo kloro und so fort.

Handelt es sich um Angabe der Atomverhältnisse, so wird man an Stelle der Ido-Zahlwörter meist die international gebräuchlichen griechischen benutzen. Hier tritt nur die Schwierigkeit ein, dass das griechische di, zwei, sich bereits als Präposition in Ido vorfindet. Es kann zweifelhaft sein, ob hierdurch eine Verwechslungsmöglichkeit vorliegt, doch ist jedenfalls die Doppelbedeutung eines so häufigen Wortes unerwünscht. Daher ist irgend ein Ausweg hier zu suchen, der in dem Gebrauch des Ido-Zahlwortes du an Stelle von di liegt.

Man wird also sagen stano dukloro (oder vielleicht stano kloro du, was eine wörtliche Übersetzung der Formel ergäbe und in systematischer Beziehung Vorteile hätte) und stano tetrakloro (bzw. stano kloro quar).

Bei den Verbindungen der Elemente nach mehrern Verhältnissen ist es international üblich, die höherwertigen mit der Endung i, die minderwertigen mit o zu unterscheiden: Cupro- und Cupriverbindungen usw. Dasselbe Prinzip lässt sich ohne weiteres auch in Ido benutzen und die beiden Zinnchloride können stano kloro und stani kloro heissen. Wo nur zwei Reihen vorhanden sind oder in Betracht kommen, erweist sich dies Verfahren als ganz brauchbar, zumal man dem Gedächtnis zu Hilfe kommen kann, da i die Endung der Mehrzahl, der mehrwertigen Betätigung des Elements entsprechend ist.

Nun ist aber die chemische Formelsprache noch insofern weiter entwickelt, als sie gestattet, gewisse enger zusammengehörige Atomgruppen auch als zusammengehörig zu kennzeichnen. Solche Radikale erhalten in der Wertbezeichnung dann besondere Namen, die zuweilen durch irgend ein Abkürzungsverfahren aus denen der Elemente gebildet worden sind (z. B. Hydroxyl), vielfach aber ganz selbständig auftreten (z. B. Cyan). Für die anorganische Chemie, die zu einem so sehr grossen Teile eine Chemie der Salze ist, kommen als Radikale insbesondere die zusammengesetzten Ionen der Salze in Betracht, und zwar hier wieder vorwiegend die sauerstoffhaltigen Anionen, für welche die Aufstellung systematischer Regeln notwendig ist, da auch auf diesem Gebiete nicht nur in den verschiedenen Sprachen, sondern sogar in derselben Sprache verschiedene Grundsätze nebeneinander herrschen. Die Ursache ist hier wie an andern Orten die, dass in der Sprache sich die Überreste längst verlassener theoretischer Anschauungen im fossilen Zustande zu erhalten pflegen, zu deren Beseitigung man sich nicht entschliessen kann, weil jedem auf der Schule ein ganz unberechtigter Respekt solchen Rückständen und Rückständigkeiten gegenüber ansuggeriert worden ist.

Der Hauptfehler der gegenwärtigen Nomenklatur der sauerstoffhaltigen Anionen besteht darin, dass deren Namen von dem des bestimmenden Elements ganz unmittelbar abgeleitet worden ist. So ist Schwefelsäure nicht etwa die eigentliche Säure des Schwefels (nämlich die Schwefelwasserstoffsäure), sondern eine von den vielen sauerstoffhaltigen Säuren. Man erkennt hier die ganze geschichtliche Entwicklung der theoretischen Anschauungen auf diesem Gebiete, weil zur Zeit der Phlogistontheorie die Schwefelsäure als der elementare Stoff angesehen wurde und der Schwefel als die Verbindung der Schwefel-

säure mit Phlogiston. Durch Lavoisier wurde zwar der Standpunkt umgekehrt, die falsche Perspektive aber beibehalten, indem der Sauerstoff als der eigentliche charakteristische Stoff der Säuren angesehen wurde (wovon auch hier der fossile Name noch Zeugnis ablegt), so dass die Sauerstoffsäure als die eigentliche Säure des fraglichen Elements erschien. Trotzdem später die Theorie der Wasserstoffsäuren ganz allgemein angenommen worden ist, hat sich der damalige Einfluss auf die Namengebung noch immer erhalten, im Deutschen wie in den andern Sprachen.

Wir haben keinen Grund, diese geschichtlichen Überreste im Ido zu konservieren, und werden unter den verschiedenen Systemen, die gleichzeitig gebraucht werden, das wählen, welches die kürzeste und regelmässigste Durchführung gestattet; es ist beiläufig das, welche der von Berzelius vor hundert Jahren erfundenen internationalen, nämlich lateinischen Bezeichnungsweise am nächsten kommt.

Das wichtigste sauerstoffhaltige Anion soll durch die Nachsilbe -ato zu dem Namen des Elements gekennzeichnet werden. Für die Salze ist dies in den verschiedenen Sprachen bereits durchgeführt, wie denn ein beliebiges Salz des Anions SO_4 Sulfat heisst. Dagegen fehlt die Durchführung für die Wasserstoffsalze, die freien Säuren. Im Deutschen könnte man ganz wohl Sulfatsäure statt Schwefelsäure sagen; der Name wäre gleichzeitig präziser und regelmässiger gebildet, ohne darum länger oder unbequemer zu sein. Aber die Aussicht, eine derartige Bezeichnungsweise durchzuführen, ist gering, weil uns noch durchaus das Gefühl dafür fehlt, dass die Sprache unsere Dienerin oder, ohne Bild geredet, unser Werkzeug ist, das wir uns in Bedürfnissen unterwerfen müssen, da wir uns noch immer ohne Widerstand ihr oder ihren „Hütern" zu unterwerfen pflegen. Im Ido sind wir glücklicherweise unabhängig; da es sich durchaus um ein künstliches Gebilde handelt, begreift man auch, dass man ein solches frei im Sinne der grössten Zweckmässigkeit gestalten kann.

So bedeutet denn in Ido jeder mit der Endung -ato versehene Elementenname das entsprechende sauerstoffhaltige Anion, welches aus irgend einem Grunde als das wichtigste angesehen wird. Wie man bei einer Durchsicht der Tabelle S. 8 erkennt, sind die Namen der Elemente so gewählt, dass überall (mit Ausnahme von karbo, vgl. S. 9) die gebräuchliche Form herauskommt; dies war beispielsweise einer der Gründe, den Stickstoff Nitro[1]) zu nennen, damit der Name Nitrato für die Salze des Anions NO_3 entsteht.

[1]) Es sei schon jetzt die Bemerkung gemacht, dass eine Verwechslung des

Während demgemäss Namen, wie natro sulfato, magnesio nitrato, kalco fosfato usw. denen der entsprechenden Salze in den nationalen Sprachen mehr oder weniger ähnlich sind, sind für die freien Säuren etwas abweichendere entstanden, die sich aber ganz konsequent aus den eben festgestellten Grundsätzen ergeben. Hido sulfato ist der systematische Name der Schwefelsäure. Will man die Säurenatur besonders aussprechen (was nach meiner Ansicht keine dringende Notwendigkeit ist), so kann man an den Namen des Anions noch das Wort acido hängen. Nitratacido wäre demnach Salpetersäure, fosfatacido Phosphorsäure in solcher Bezeichnungsweise, während der systematische Name hido nitrato und hido fosfato wäre.

Auf dieser Grundlage lässt sich denn auch die Bezeichnung aller andern Anionen und Salze konsequent durchführen. Die sauerstoffärmern Anionen, die im Deutschen mit dem Eigenschaftswort auf -ig konstruiert werden, erhalten die internationale Endung -ito. Hierdurch und durch die frühern Grundsätze wird die leidige Schwierigkeit vermieden, die -ide beim Sprechen von den -iten zu unterscheiden; Natriumsulfit und Natriumsulfid so auszusprechen, dass jeder Zweifel vermieden wird, ist fast unmöglich. In der Idobezeichnung heisst das eine natro sulfito, das andere natro sulfo, und eine Verwechslung ist ganz ausgeschlossen.

Die sauerstoffärmern Anionen erhalten die Vorsilbe hipo-, die sauerstoffreichern per- (nicht hiper, was zu ähnlich dem hipo lautet). So haben wir hiposulfito, hiposulfato, persulfato für die betreffenden Ionen, Salze und Säuren. Hiermit ist schon für die meisten Fälle gesorgt. Solche Sonderfälle, wie sie bei den Thionsäuren vorliegen, lassen sich durch den unmittelbaren Anschluss an die internationale Nomenklatur erledigen; wir haben dutionato (eventuell ditionato), tritionato, tetrationato und pentationato. Ebenso können wir die Vorsilben orto-, meta und para oder piro zum Namen des Anions (z. B. fosfato) fügen.

Die sauren Salze werden durch die Mitbenutzung des Namens hido bezeichnet, wobei man noch eine Angabe der Anzahl der substituierenden Kationen bewerkstelligen kann. NaH_2PO_4 würde also mono natro fosfato oder auch natro du hido fosfato heissen können. Basische Salze haben selten eine bestimmte Zusammensetzung; sie könnten durch die Zufügung des Wortes basatra (basisch) gekennzeichnet werden. Basatra kupro karbato wäre also basisches Kupferkarbonat. Will man genauere

Elementennamens Nitro mit dem der Nitrogruppe NO_2 durch entsprechende Umnennung der letztern in Nixo (aus Nitro und oxo zusammengezogen) sich hat vermeiden lassen.

Angaben machen, so kann man zwei Zahlwörter zufügen, von denen das eine die Anzahl Atome Metall angibt, die andere die des Anions.

Was endlich die zusammengesetzten Kationen anlangt, so haben wir zunächst das Ammonium, das amonio heisst. Die sauerstoffhaltigen Kationen des Urans, Vanadins usw. können gemäss ihrer internationalen Bezeichnung uranilo, vanadilo genannt werden. Auch hier liegt ein Zusammentreffen mit einer Endung von anderer allgemeiner Bedeutung vor, denn die Nachsilbe -ilo bezeichnet ein Werkzeug. Man wird wiederum den Grundsatz grösserer Freiheit bei wissenschaftlichen Namen gelten lassen müssen. Doch könnte man immerhin uranoxo und vanadoxo sagen.

Die komplexen Metallammoniakverbindungen besitzen noch keine vollständige und allgemein angenommene Bezeichnung. So wird man hier einfach die vorhandenen Namen „idisieren", indem man ihnen ein o anhängt, soweit nicht eine Bildung aus den Elementennamen in Betracht kommt, wobei man auch im Innern die Idoformen anwenden müsste. Hier darf die Überzeugung ausgesprochen werden, dass eine systematisch befriedigende Nomenklatur sich in Ido viel leichter wird herstellen lassen, als in irgend einer natürlichen Sprache, der mit der Freiheit die erforderliche Plastizität abgeht.

Was nun endlich die organische Chemie anlangt, so bestehen hier bekanntlich sehr grosse grundsätzliche Schwierigkeiten, welche durch die Mannigfaltigkeit der isomeren Verbindungen verursacht werden. Zu ihrer begrifflichen Bewältigung und Ordnung sind die verschiedenen Theorien und Nomenklaturen geschaffen worden, deren Erörterung namentlich in den Jugendjahren der organischen Chemie mit dem leidenschaftlichsten Eifer geführt wurde und die Gemüter unverhältnismässig mehr erregte, als irgendwelche Meinungsverschiedenheiten über Tatsachen, die sich ja immer in absehbarer Zeit durch erneute Experimentaluntersuchungen erledigen lassen.

Das Grundsätzliche, was in den uns hier interessierenden Beziehungen durch diese Arbeiten zutage getreten ist, besteht in der substitutiven Auffassung der chemischen Verbindungen, an Stelle der additiven, welche für die anorganische Chemie vorherrschend ist, und wegen der geringen Anzahl von Isomerien auch durchgeführt werden kann. In der organischen Chemie erscheinen die Stoffe dagegen allgemein als die Abkömmlinge gewisser Stammverbindungen der Kohlenwasserstoffe, die, in denen einzelne Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Radikale (die oft auch ihrerseits einfach oder mehrfach substituiert sind) ersetzt werden. In den bisherigen Nomen-

klaturen werden diese beiden grundverschiedenen Auffassungen nicht auseinander gehalten: Chlorbenzol bedeutet ein Benzol, das durch Chlor *substituiert* ist, während Chlormethyl ein Methyl bedeutet, dem ein Chloratom *addiert* ist.

Wenn man noch über die Freiheit der Gestaltung verfügen kann, wie in der künstlichen Sprache, so muss man von vornherein dafür Sorge tragen, dass diese beiden grundverschiedenen Nomenklaturprinzipien auch formal verschieden zum Ausdruck kommen. Es kann natürlich nicht daran gedacht werden, etwa eines der beiden Prinzipien abzuschaffen; das einzige, was geschehen kann, ist die Einführung einer konsequenten formalen Unterscheidung. Eine solche kann dadurch gewonnen werden, dass man bei substitutiven Formeln nur die *Stammverbindung* mit der Endung des *Hauptwortes* versieht, während man alle *Substituenten* durch die Endung -a in die *Adjektivform* setzt. Dies entspricht einem früher im Deutschen vorhanden gewesenen Gebrauche, der sich noch hier und da erhalten hat: gechlortes Methan für Methylchlorid zu sagen und ähnlich. In Ido hiesse es metano klora. Chloroform erhält entsprechend den Namen metano triklora. Eine solche grundsätzliche Regel erscheint um so mehr angemessen, als auch in den andern Sprachen ähnliche adjektivische Formen für substitutive Ableitungen gebräuchlich sind oder waren, wie z. B. benzine dinitré.

Inzwischen ist allerdings, namentlich im Deutschen, üblich geworden, die Substituenten dem Namen des Stammkohlenwasserstoffs vorauszuschicken, entsprechend dem deutschen Sprachgebrauche, das Eigenschaftswort durch die Bildung eines zusammengesetzten Hauptwortes zu ersetzen; das ist die Quelle solcher Formen, wie Chlorbenzol usw. Hierdurch entsteht aber folgender Missstand, der namentlich bei der Herstellung von alphabetischen Registern und ihrer Benutzung zutage tritt. Indem man die Substituenten dem Hauptnamen vorausschickt, ist man auch genötigt, bei der alphabetischen Ordnung die abgeleiteten Stoffe nicht unter dem Namen der Stammsubstanz zu verzeichnen und aufzusuchen, sondern unter dem Namen des Substituenten, wobei noch zweifelhaft bleibt, welcher von mehrern Substituenten massgebend ist[1]), und ferner, ob das etwa vorhandene Zahlwort für die Einreihung mitberücksichtigt wird, oder nicht.

Bei der adjektivischen Form der substitutiven Bezeichnungen gelangen dagegen die Substituenten, wie es sich gehört, gegen das Ende

[1]) Diese Schwierigkeit ist inzwischen durch das „chemische Alphabet“ geregelt worden.

des Namens und alle Abkömmlinge desselben Grundkohlenwasserstoffs erhalten systematische Bezeichnungen, die mit diesem Namen beginnen. Hierdurch gewinnt das alphabetische Register automatisch ein beträchtliches Mass von systematischer Ordnung, die für seinen Gebrauch durchaus erwünscht ist, und die Übersicht wie das Auffinden der einzelnen Stoffe sehr bedeutend erleichtert.

Beispielsweise heisst die Leukobase des Malachitgrüns Tetramethyldiamidotriphenylmethan, wobei gemäss den Regeln für die zusammengesetzten Wörter der massgebende Name in letzter Linie steht, und im alphabetischen Register der Stoff unter dem gänzlich uncharakteristischen Zahlwort Tetra- aufzusuchen ist. Bei konsequenter Durchführung der adjektivischen Form für substituierte Stoffe würde dagegen der Name in Ido lauten: metano trifenila duamida tetrametila oder für lexikographische Zwecke metano 3-fenila 2-amida 4-metila. Diese zweite Form erscheint nicht nur angemessener für eine sachgemässe Registrierung, sondern dürfte sich gleichzeitig als ein erleichterndes Hilfsmittel von nicht geringer Bedeutung für den Unterricht erweisen. Denn während bei der üblichen Form vom Schüler beansprucht wird, dass er alle vorangegangenen Worte im Gedächtnis behält, um sie auf den zuletzt gehörten Grundbegriff anzuwenden, und alsdann wieder ihre Reihe rückwärts zu verfolgen, um sich das Gemeinte klar zu machen, geht in der für Ido vorgeschlagenen Form der Grundbegriff voraus und wird alsbald vom Schüler erfasst, und darauf erst wird seine Aufmerksamkeit in natürlicher Stufenfolge von den Namen der Substituenten in Anspruch genommen, durch welche der ursprünglich gesetzte Begriff nach Bedarf eingeschränkt oder näher bestimmt wird.

Ich beabsichtige nicht, dieses Verfahren alsbald als einziges vorzuschlagen, das in der Nomenklatur der organischen Chemie für Ido-Texte angewendet werden soll. Wenn die doppelte Neuerung einer Weltsprache und einer von der bisherigen verschiedenen Nomenklatur beansprucht wurde, so wäre die geistige Anstrengung, die man dem Anfänger auf diesen Gebieten zumuten müsste, zu gross, und ein Erfolg nach einer oder der andern Seite wäre ganz in Frage gestellt. So wird man zunächst damit beginnen können, die vorhandenen, bereits ziemlich internationalen systematischen Namen der organischen Chemie einfach in die Schreibweise des Ido zu übertragen, unter Beibehaltung der gegenwärtig üblichen Formen. Gleichzeitig aber wird man versuchen, mehr und mehr die oben gekennzeichnete konsequente Nomenklatur in Anwendung zu bringen, wobei durch die sonst nicht vorkommenden adjektivischen Endungen der Leser alsbald aufmerksam

gemacht wird, dass es sich um einen Namen nach dem Ido-System handelt. Dadurch sind Verwechslungen und Verwirrungen von vornherein ausgeschlossen, und es lassen sich auch keinerlei Schwierigkeiten voraussehen, die bei gleichzeitiger Anwendung beider Nomenklaturen entstehen könnten.

Es bleibt noch übrig, die Namen anzugeben, welche den wichtigsten Stammkohlenwasserstoffen und den Substituenten zu erteilen sind; auch hier liegen ziemlich internationale Gewohnheiten vor, die nach Möglichkeit zu berücksichtigen sind.

Die gesättigten Paraffine haben die Endung -ano, die ganz international ist. Sie ist wiederum gleichlautend mit einer in der gewöhnlichen Sprache gebräuchlichen Endung, welche einen Abkömmling, Angehörigen eines Volkes, einer Rasse usw. bedeutet. Eine ernsthafte Verwechslung ist hier nicht zu befürchten.

Die durch den Verlust eines Wasserstoffatoms aus jenen Stoffen entstandenen einwertigen Radikale oder Gruppen erhalten die Endung ilo. Sie hat in der gewöhnlichen Sprache gleichfalls eine andere Bedeutung (die eines Werkzeugs), ist aber gleichfalls so international, dass sie nicht aufgegeben werden kann.

Die durch den Verlust zweier Wasserstoffatome aus den Grenzkohlenwasserstoffen entstehenden Gruppen (im freien Zustande und als zweiwertige Radikale) werden durch die gleichfalls internationale Endung -eno gekennzeichnet. Die um noch ein Wasserstoffatom ärmern endlich erhalten die Endung -enilo. So heisst z. B. die C_3-Gruppe propano, propilo, propeno und propenilo.

Die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe haben im Deutschen keine einheitliche Endung, während diese in andern Sprachen einigermassen geregelt ist. Am internationalsten nach Schreibweise oder Aussprache erscheint die Endung -ino. Wir haben demgemäss benzino, toluino, xilino, naftalino, antracino usw. Für diejenigen, welche eine teilweise so weit abweichende Endung gegenüber dem Gebräuchlichen für bedenklich halten, sei bemerkt, dass hier die internationalen Verschiedenheiten der Endungen für denselben Stoff eine Einigung jedenfalls notwendig machen, da man nicht beanspruchen kann, dass die Unregelmässigkeiten und Inkonsequenzen einer einzelnen Sprache, etwa der deutschen, die vorhandenen Ansätze einer mehr systematischen Nomenklatur verdrängen sollen. So bleibt die vorgeschlagene Regelung beinahe als die einzig mögliche übrig.

Soviel über die Kohlenwasserstoffe. Was die zyklischen Verbindungen anlangt, die neben dem Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel usw.

enthalten, so fehlt es hier der organischen Chemie allgemein an einer systematischen Nomenklatur. Bis eine solche ausgearbeitet und angenommen sein wird, bleibt nichts übrig, als sich der vorhandenen unsystematischen so nahe als möglich anzuschliessen. Ich habe, um zu versuchen, ob es geht, das Inhaltsverzeichnis von Pinners „Repertorium der organischen Chemie“ nach den angegebenen Grundlagen in Ido übersetzt und hierbei keine erhebliche Schwierigkeit gefunden. Der einzige etwas unbequeme Fall war das Zusammentreffen des griechischen chol- für die Gallenstoffe mit dem lateinischen coll- für Leimabkömmlinge. Denn da in Ido das *ch* meist durch *k* wiedergegeben wird (z. B. kemio), während anderseits die Doppelkonsonanten aus den Stammwörtern ganz verbannt sind, so würden beide Wurzeln die Form kol erhalten, und die Namen wie Glykokoll und Glykocholsäure könnten in solcher Schreibweise zu bedenklichen Verwechslungen Anlass geben. Ich habe deshalb vorzuschlagen, das Wurzelwort für die Gallenstoffe, das zweifellos in der Wissenschaft international geworden ist, durch hol wiederzugeben und die Namen der Leimstoffe mit kol zu konstruieren.

Was nun die wichtigsten Radikale anlangt, so empfehlen sich die folgenden Namen:

$COOH$	karboxilo, karboxato	NO_2	nixo
CO	karbonilo, karboxo	NO	niso
CN	ciano	NH_2	amino
SO_3H	sulfonato	OH	hidoxo

Der erste Name für $COOH$ ist entsprechend dem internationalen Sprachgebrauch gewählt. Da er in systematischer Beziehung zu wünschen übrig lässt, habe ich den neuen Namen karboxato daneben vorgeschlagen, welcher die Säurenatur zum Ausdruck bringt. Ebenso schlage ich vor, allmählich den ungeeigneten Namen karbonilo durch den systematischen karboxo (der auch der zusammengezogene Name des Kohlenoxyds ist) zu ersetzen. Sulfonato ist gleichzeitig international und systematisch; nur muss man sich daran gewöhnen, dass die Benzolsulfonsäure benzino sulfonata (nach dem Substitutionsprinzip) und auch hido benzinsulfonato (nach dem Additionsprinzip) heissen kann, während ihr Kaliumsalz kalio benzinsulfonato genannt werden muss und keinen doppelten Namen hat. Dies entspricht dem, was bei den Namen der einfachern Säuren bereits bemerkt worden ist.

Die stärkste Abweichung vom Gebräuchlichen findet sich in den Namen nixo und niso, doch scheint hier kaum eine andere Möglichkeit vorzuliegen. Soll nämlich der Name nitrato für die Nitrate beibehalten werden, so muss der Stickstoff jedenfalls nitro heissen, woraus

man denn auch nitrito regelmässig bilden kann, in Übereinstimmung mit der internationalen Bezeichnungsweise. Dies macht es aber unmöglich, das gleiche Wort nitro für die Gruppe NO_2 beizubehalten. Der systematische Name nitrodioxo ist anderseits für jenes so häufige und wichtige Radikal zu lang; so habe ich ihn in nixo verkürzen zu dürfen geglaubt, da diese Form, soweit sich absehen lässt, nirgendwo Kollisionen hervorrufen kann. Dass entsprechend die Nitrosogruppe NO den Namen niso erhielt, lag nahe. Es wäre auch noxo als Abkürzung von nitroxo, dem systematischen Namen möglich gewesen, doch hielt ich es für besser, einen Anklang an das internationale nitroso zu bewahren.

Über die Lichtdurchlässigkeit von Gemischen mehrerer lichtabsorbierender Stoffe.

(Nachweis neuer Molekülarten auf spektrometrischem Wege.)

Von

Otto Ruff.

(Aus dem anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Danzig.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 11. 10.)

Die Untersuchung der merkwürdig und intensiv gefärbten Lösungen von Schwefel in flüssigem Ammoniak und von Schwefelstickstoff mit Schwefelwasserstoff in flüssigem Ammoniak ist durch die ausserordentliche Unbeständigkeit der in diesen Lösungen enthaltenen gefärbten Stoffe erschwert. Dunstet man diese Lösungen ein und bringt ihren Rückstand auf Zimmertemperatur, so besteht dieser, wie man es auch angestellt haben mag, immer nur aus Schwefel oder aus Schwefel und Schwefelstickstoff (bzw. dessen Ammoniakverbindung) oder aus Schwefel und Schwefelammonium (bzw. Ammoniumpolysulfid); mit der Flüssigkeit verschwindet auch die Farbe. Wir bemühten uns deshalb, durch eine physikalisch-chemische Untersuchung der Lösungen selbst einiges über die Natur der die Färbung bedingenden Stoffe zu erfahren. Insbesondere erschien es uns von Bedeutung, die von uns vermutete Identität der blau bis blaurot bis rotbraun gefärbten Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstofflösungen mit den ähnlich gefärbten Schwefellösungen zahlenmässig festzulegen. Wir versuchten dies, indem wir die Lichtdurchlässigkeit solcher Lösungen für sechs verschiedene Wellenlängen bestimmten und verglichen.

Zur Verwendung kamen einerseits Lösungen mit immer möglichst gleichem Gehalt an Schwefelstickstoff (2 mg auf 15 ccm flüssiges Ammoniak) und steigendem Gehalt an Schwefelwasserstoff, anderseits Lösungen mit immer gleichem Gehalt an Schwefel (3·48 mg Schwefel auf 15 ccm flüssiges Ammoniak, entsprechend dem Schwefelgehalt einer Lösung von 2 mg N_4S_4 und 2·22 mg H_2S — zufolge der Gleichung:

$N_4S_4 + 6\,H_2S = 10\,S + 4\,NH_3$ —) und wieder steigendem Gehalt an Schwefelwasserstoff. Die Lösungen wurden in immer gleicher Schichtdicke untersucht. Die ermittelten Werte wurden in der Weise in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, das die Konzentrationen in Molen H_2S auf 1 Mol N_4S_4 als Abszissen, die Intensitäten des durchgegangenen Lichtes in Prozenten des einfallenden Lichtes[1]) als Ordinaten aufgetragen wurden. Es ergaben sich für die $N_4S_4 - H_2S$-Gemische so fünf Kurvenzüge mit einer Reihe zum Teil sehr stark ausgesprochener Maxima und Minima, z. B. bei $5\,H_2S$, $6\,H_2S$, $8{\cdot}5\,H_2S$.

Wenn wir dann die Konzentration der Schwefel-Schwefelwasserstoffgemische in gleicher Weise ausdrückten, d. h. 10 g At. Schwefel gleich 6 Mole H_2S auf 1 Mol N_4S_4 in Rechnung stellten, ergaben sich für die Mischungen gleicher Zusammensetzung aus beiden Versuchsreihen auch gleiche Lichtdurchlässigkeiten; sie waren also optisch identisch, und es war damit ein neuer Beweis für die prinzipielle Richtigkeit der oben benutzten Gleichung erbracht.

Von besonderm Interesse für die Deutung des Verlaufs der Reaktion zwischen N_4S_4 und H_2S im *einzelnen* erschien uns aber die grosse Zahl der zum Teil scharf ausgeprägten Maxima und Minima in den Kurvenzügen; denn die nächstliegende Deutung dieser Maxima und Minima war natürlich die, dass sie auf das Auftreten immer neuer Molekülarten in der Lösung hinwiesen, zumal in einigen Fällen (z. B. bei $6\,H_2S$ und $8{\cdot}5\,H_2S$) die Lage dieser Punkte mit einer solchen Annahme sehr in Einklang schien; aber es fehlten einer solchen Deutung noch die nötigen theoretischen Unterlagen; sie zu gewinnen, bezweckte die nachstehend mitgeteilte mathematische und experimentelle Untersuchung. Es sollte durch dieselbe ermittelt werden, *inwieweit bei Mischungen mehrerer Stoffe, welche durch eine chemische Reaktion miteinander verbunden sind, das Auftreten und die Lage von Maxima und Minima der Lichtdurchlässigkeit für bestimmte Konzentrationen dieser Stoffe einen Rückschluss auf das Auftreten und die Zusammensetzung neuer Stoffe (Molekülarten) ermöglicht.* Wir setzten bei dieser Unter-

[1]) Wenn bei den reinen, optisch fast leeren Schwefelstickstofflösungen eine Lichtdurchlässigkeit von 160% statt 100% beobachtet wurde, so war dies in der Arbeitsweise, über die an anderer Stelle eingehender berichtet werden soll, und in der Grösse des Brechungsindex begründet. Da die Versuchsbedingungen aber immer genau die gleichen waren, und der Brechungsindex aller Lösungen ihrer geringen Konzentration wegen als konstant angenommen werden kann, so blieb auch der Versuchsfehler konstant, und es bleiben daher auch die nachstehenden allgemeintheoretischen Erwägungen für den auf Fig. 1 dargestellten Fall gültig.

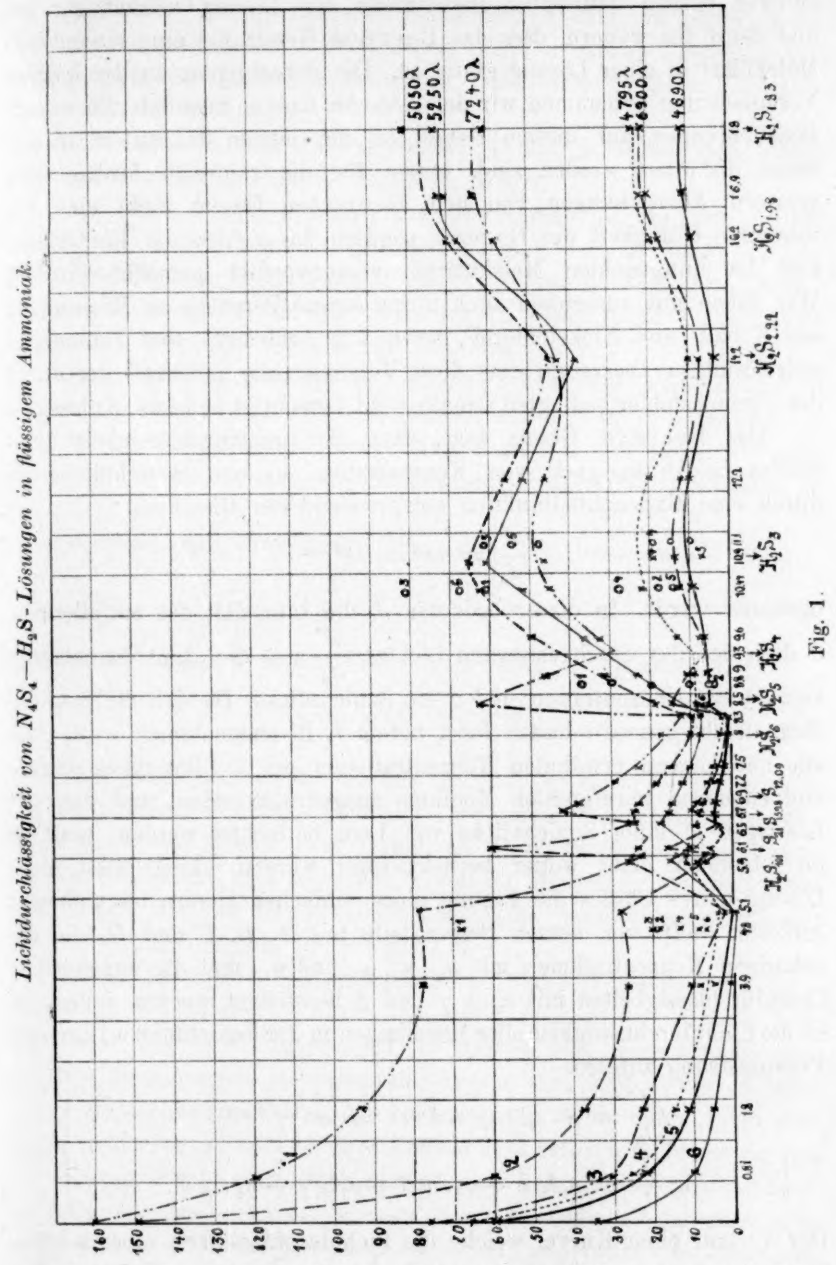


Fig. 1.

suchung voraus, einmal, dass das Absorptionsspektrum eines chemisch unabhängigen Bestandteiles einer Lösung von den Absorptionsspektren

anderer ebenso definierter Bestandteile der Lösung unabhängig ist: und dann des weitern, dass das Beersche Gesetz für eine einheitliche Molekülart in einer Lösung gültig ist. Die Berechtigung zu der letztern Voraussetzung entnahmen wir der Tatsache, dass so ziemlich alle neuern Beobachtungen auf diesem Gebiet in den letzten Jahren in diesem Sinne diskutiert worden sind, indem für die zahlreich beobachteten grössern Abweichungen von dem Beerschen Gesetz nicht eine beschränkte Gültigkeit des Gesetzes, sondern das Fehlen der Einheitlichkeit der untersuchten Molekülarten verantwortlich gemacht wurde[1]. Wir haben uns ausserdem auch durch eigene Versuche an Mischungen aus Kobalt- und Nickelchlorid-, sowie aus Azobenzol- und Helianthinsäurelösungen überzeugt, dass diese Voraussetzung innerhalb der durch die Versuchsfehler bedingten Grenze wohl berechtigt ist (siehe Anhang 1).

Das Beersche Gesetz sagt, dass die Lichtdurchlässigkeit eines Stoffes in Abhängigkeit von Konzentration (y) und Schichtdicke (d) durch eine Exponentialfunktion entsprechend der Gleichung:

$$\frac{J}{J_0} = \alpha^{yd} = e^{yd \ln \alpha}$$

bestimmt werde. In dieser bedeuten J_0 die Intensität des auffallenden, J diejenige des durchgelassenen Lichtes, $\frac{J}{J_0}$ also die „Lichtdurchlässigkeit", y die Konzentration und d die Schichtdicke. Da sich die Schichtdicke leicht konstant halten lässt, indem z. B. angenommen wird, dass alle nachfolgend erwähnten Konzentrationen pro 1 Liter eines optisch und chemisch indifferenten Mediums ausgedrückt seien, und dass die Lösungen in einer Schichtdicke von 1 cm betrachtet werden, mag sie im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden. Liegt statt einer Lösung eines Stoffes die Lösung eines einfachen Gemisches mehrerer gefärbter Stoffe vor, dessen Bestandteile mit A, B, C und D, die zugehörigen Konzentrationen mit y_1, y_2, y_3 und y_4, und die zugehörigen Lichtdurchlässigkeiten mit α, β, γ und δ bezeichnet werden sollen, so ist die Lichtdurchlässigkeit aller Mischungen in der Schichtdicke 1 unserer Voraussetzung zufolge:

$$\left.\begin{aligned} \frac{J}{J_0} &= \alpha^{y_1} . \beta^{y_2} . \gamma^{y_3} . \delta^{y_4} \ldots = e^{y_1 \ln \alpha + y_2 \ln \beta + \ldots} \\ \lg \frac{J}{J_0} &= y_1 \lg \alpha + y_2 . \lg \beta + y_3 \lg \gamma + y_4 . \lg \delta . \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Der Verlauf einer Kurve, welche die Lichtdurchlässigkeit eines solchen Gemisches mehrerer Stoffe in Abhängigkeit von deren Konzentration

[1]) Z. B. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1216, 4328 (1908).

zum Ausdruck bringt, lässt sich mathematisch dann verfolgen, wenn sich die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in solche Beziehung zueinander bringen lassen, dass sie mit Hilfe einer einzigen Variabeln dargestellt werden können.

Bei einem Gemisch zweier Stoffe, A und B, wählt man hierzu gewöhnlich einen der beiden folgenden Wege:

Man hält die Konzentration des einen der beiden Stoffe konstant, indem man steigende Mengen von A einer immer gleichen Menge B hinzufügt und die Lösung dann auf immer gleiches Volumen bringt, wie das in dem Tafel 1 zugrunde liegenden Beispiel geschehen ist, oder aber:

Man hält die Summe der Konzentrationen von A und B konstant, indem man die Konzentration von A zwischen 0 und 1, diejenige von B zwischen 1 und 0 variiert, wie man dies z. B. bei der thermischen Untersuchung binärer Metallgemische zu tun pflegt.

Im ersten Fall wird, wenn $\mathrm{Conc}_B = 1$ ist, Gleichung (1) zu:

$$\frac{J}{J_0} = e^{y \ln \alpha + \ln \beta}, \tag{2}$$

im zweiten, da die Konzentration von B gleich $1 - y$ wird:

$$\frac{J}{J_0} = e^{y(\ln \alpha - \ln \beta) + \ln \beta}. \tag{3}$$

In beiden Fällen werden die zu den Gleichungen (2) und (3) gehörigen Kurven, welche die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit der Lösungen der Stoffe A und B von deren Gehalt an diesen Stoffen zum Ausdruck bringen, stetig auf- oder absteigen, ohne ein Maximum oder Minimum aufzuweisen, da die Exponentialfunktion mit wachsendem Argument stetig zu-, mit fallendem stetig abnimmt.

Kommt zu den beiden ersten Stoffen A und B ein dritter C oder auch noch ein vierter D hinzu, so dass also ein Gemisch von drei oder vier Stoffen vorliegt, so ergeben sich mathematisch verwertbare Beziehungen der Konzentrationen des dritten und vierten Stoffes zu der Konzentration der beiden ersten Stoffe dann, wenn der dritte und vierte Stoff in chemischer Reaktion aus dem zweiten und ersten Stoff entstanden sind; es liefern diese Beziehungen einerseits das Massenwirkungsgesetz, bzw. die Gleichgewichtskonstante K der die neuen Stoffe liefernden Reaktion, anderseits das Reaktionsschema. Kennt man das Reaktionsschema und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion und benutzt einen der beiden oben genannten

Wege, so lassen sich die Konzentrationen der gebildeten Stoffe C und D als Funktionen der variablen Konzentration des ersten Stoffes A darstellen, und man erhält eine Gleichung für die Lichtdurchlässigkeit einer Lösung dieser Stoffe, indem man in Gleichung (1) diese Funktionen an Stelle von y_3 und y_4 einführt.

Die mathematische Diskussion dieser Gleichungen, welche im nachstehenden für einige der wichtigsten der hier in Betracht kommenden Reaktionsschemata erfolgen soll, muss dann ergeben, ob die Lichtdurchlässigkeit derartiger Lösungen Maxima und Minima aufweisen kann, wo diese liegen, und in welcher Beziehung diese zu der Zahl der in der Reaktion gebildeten neuen Stoffe C und D stehen. Wir benutzen für diese Diskussion in den folgenden vier Abschnitten den ersten Weg. Der zweite Weg soll in dem fünften Abschnitt kurz Erörterung finden.

I. Aus den gefärbten Stoffen A und B entstehe ein neuer gefärbter Stoff C.

1. Reaktionsschema $A + B \rightleftarrows C$.

a) Wir setzen zunächst die Anfangskonzentration von $A = y$ und variabel; die Anfangskonzentration von B sei b und konstant.

Wir bezeichnen die Gleichgewichtskonzentrationen im Gegensatz dazu im folgenden immer mit C_A, C_B, $C_C \ldots$; dann ist die Endkonzentration von A nach erreichtem Gleichgewicht, also die Gleichgewichtskonzentration von A: $C_A = y - C_C$. Die Gleichgewichtskonzentration von B ist: $C_B = b - C_C$. Nun ist aber:

$$\frac{C_A \,.\, C_B}{C_C} = k = \frac{(y - C_C)(b - C_C)}{C_C},$$

somit:
$$k\,C_C = by - bC_C - y\,C_C + C_C^2,$$

woraus:
$$C_C = \frac{b + y + k}{2} \pm {}^1/_2 \sqrt{(b + y + k)^2 - 4\,by}. \tag{4}$$

Von diesen beiden Werten führt der erste mit positiver Wurzel zu einem negativen Wert für C_B, bleibt also ausser Betracht; aus dem zweiten bestimmt sich:

$$C_A = {}^1/_2 (y - b - k) + {}^1/_2 \sqrt{(b + y + k)^2 - 4\,by} \tag{5}$$

und:
$$C_B = {}^1/_2 (b - y - k) + {}^1/_2 \sqrt{(b + y + k)^2 - 4\,by}. \tag{6}$$

Setzt man:
$$\sqrt{(b + y + k)^2 - 4\,by} = w$$

und in Gleichung (1):

$$C_A = y_1, \; C_B = y_2, \; C_C = y_3,$$

so erhält man als Logarithmus der Lichtdurchlässigkeit der Lösung der drei Stoffe nach einigen Umformungen der zunächst gebildeten Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l}\lg \frac{J}{J_0} = {}^1/_2\, y\,(\lg\alpha - \lg\beta + \lg\gamma) + {}^1/_2\, b\,(\lg\beta + \lg\gamma - \lg\alpha) - \\ \quad - {}^1/_2\, k\,(\lg\alpha + \lg\beta - \lg\gamma) + {}^1/_2\, w\,(\lg\alpha + \lg\beta - \lg\gamma).\end{array}\right\} \quad (7)$$

Eventuell vorhandene Maxima oder Minima der Lichtdurchlässigkeit ergeben sich aus der ersten und zweiten Ableitung dieser Gleichung. Um diese zu bilden, bezeichnen wir:

$$\lg\alpha - \lg\beta + \lg\gamma = p \quad \text{und:} \quad \lg\alpha + \lg\beta - \lg\gamma = n$$

und erhalten:

$$\frac{d \lg \frac{J}{J_0}}{dy} = {}^1/_2\, p + {}^1/_2\, n \frac{(y - b + k)}{w}\,.$$

Setzt man das Differential $= 0$, so bekommt man durch weitere Umformung schliesslich:

$$y^2\left(1 - \frac{n^2}{p^2}\right) + 2\,y\,(k - b)\left(1 - \frac{n^2}{p^2}\right) = (b - k)^2 \cdot \frac{n^2}{p^2} - (b + k)^2,$$

woraus schliesslich:

$$y = (b - k) \pm 2\,p \sqrt{\frac{bk}{n^2 - p^2}}. \quad (8)$$

Von diesen beiden Werten ist derjenige mit negativer Wurzel unbrauchbar, da er, in C_A eingesetzt, für dieses einen negativen Wert ergibt. Es bleibt also nur der erste Wert, und dieser entspricht, wie die zweite Abteilung:

$$\frac{d^2 \lg \frac{J}{J_0}}{d^2 y} = - \frac{n^2 - p^2}{4\, n^2 b k} \sqrt{bk(n^2 - p^2)}$$

zeigt, deren Wert immer negativ sein muss, wenn der Wurzelausdruck nicht imaginär werden soll, nur einem Maximum.

Im vorstehenden haben wir unsere Rechnungen nur skizziert, um nicht zu ausführlich zu werden; aber sie zeigen auch so schon, welchen Schwierigkeiten der Rechnung man bei der Einführung der Anfangskonzentration von A mit y begegnet, zu welch wenig übersichtlichen Ausdrücken sie führt. Um diese zu vermeiden, haben wir im folgenden statt der Anfangskonzentration die Gleichgewichtskonzentration von A mit x in die Rechnung eingeführt. Obwohl man experimentell nur über die erste, nicht aber die zweite verfügt, ist dies doch möglich, weil man bei bekanntem Reaktionsschema von der Gleichgewichtskonzentration zur Anfangskonzentration A ohne weiteres zurückgelangen und somit nachträglich die für x gefundenen

Schlüsse auch wieder für y weiter verfolgen kann. Es ergibt sich das leicht aus dem Folgenden:

b) Wir setzen die Gleichgewichtskonzentration von A gleich x und variabel, die Anfangskonzentration von B gleich $b = 1$ und konstant; dann ist:

$$C_A = x;\; C_B = 1 - C_C \quad \text{und:} \quad C_C = \frac{x(1 - C_C)}{k}$$

nach dem Massenwirkungsgesetz. Hieraus folgt:

$$C_C = \frac{x}{k + x} \quad \text{und weiter:} \quad C_B = \frac{k}{k + x}.$$

Setzt man wieder diese Werte für die entsprechenden in unsere Grundgleichung (1) ein, so erhält man:

$$\lg \frac{J}{J_0} = x \lg \alpha + \frac{k}{k + x} \lg \beta + \frac{x}{k + x} \lg \gamma. \tag{9}$$

Hieraus folgt durch Differentiation schliesslich:

$$\frac{d \lg \frac{J}{J_0}}{dx} = \lg \alpha - k \frac{\lg \beta - \lg \gamma}{(k + x)^2};$$

alsdann ergibt sich, wenn $\frac{d \lg \frac{J}{J_0}}{dx} = 0$ gesetzt wird:

$$x = -k + \sqrt{k \frac{\lg \beta - \lg \gamma}{\lg \alpha}} = -k + \sqrt{km} \tag{10}$$

$\left(\text{wenn } \frac{\lg \beta - \lg \gamma}{\lg \alpha} = m \text{ gesetzt wird}\right)$, da x niemals negativen Wert erhalten kann.

Die zweite Ableitung von Gleichung (9) führt zu dem Wert:

$$\frac{d^2 \lg \frac{J}{J_0}}{d^2 x} = \frac{2k}{(k + x)^3} (\lg \beta - \lg \gamma). \tag{11}$$

Nach Gleichung (10) ist die Voraussetzung für einen reellen Wert von x die Bedingung, dass die Wurzel nicht imaginär, d. h. der Quotient m positiv ist, bzw. dass $\lg \beta - \lg \gamma$ das gleiche Vorzeichen wie $\lg \alpha$ hat. $\lg \alpha$ ist aber, da α immer einen Bruch kleiner als 1 darstellt, negativ; dementsprechend ist auch $\lg \beta - \lg \gamma$ negativ, und es wird somit auch die zweite Ableitung aus Gleichung (11) negativ.

Hieraus folgt, dass der Grenzwert der Lichtdurchlässigkeit, welcher bei dem x der Gleichung (10) erreicht wird, einem Maximum entspricht.

Um die Lage dieses Grenzwertes diskutieren zu können, führen wir nun statt der Gleichgewichtskonzentration x wieder die Anfangskonzentration von $A = y$ ein. Letztere ist dem Reaktionsschema $A + B \rightleftarrows C$ zufolge:

$$y = C_A + C_C = x + \frac{x}{k + x}.$$

Man erhält demnach durch Einsetzen des x-Wertes von Gleichung (10) und geeignete Umformung der zunächst entstehenden Gleichung:

$$y = 1 - k - \sqrt{\frac{k}{m}}(1 - m). \quad (12)$$

Dieser Wert ist mit dem Wert von y nach Gleichung (8) identisch; es lässt sich das durch geeignete Umformung der Gleichung (8) beweisen; man führt zu dem Zweck an Stelle von n und p die entsprechenden Werte aus Gleichung (7) wieder ein, ersetzt diese durch m und bringt die gebildete Gleichung dann auf die Form von Gleichung (12). Bedingung dafür, dass ein Grenzwert überhaupt erscheint, ist also, dass $m > k$ ist. Ist $k = m$, so wird $y = 0$, und ist $m < k$, so wird y negativ. Das Maximum liegt um so näher bei $y = 1$, je mehr sich der Wert von $\frac{(1 - m)^2}{m}$ dem Werte von k nähert.

Bezüglich des Verlaufs der Kurve erfährt man aus der ersten Ableitung der Gleichung (9), dass das Maximum um so weniger ausgesprochen erscheint, je kleiner $\frac{\lg \beta - \lg \gamma}{\lg \alpha}$, d. h. m, ist, und dass der Verlauf der Kurve um so flacher wird, je grösser x wird. Der Einfluss des Wertes der Gleichgewichtskonstanten auf den Verlauf der Kurve in der Nähe des Maximums ergibt sich am einfachsten aus der graphischen Darstellung der Gleichung (9); danach verläuft unter sonst gleichen Bedingungen das Maximum um so flacher, je grösser die Gleichgewichtskonstante innerhalb der oben angegebenen Grenzen ist.

Es ergeben sich somit die beiden folgende Hauptfälle:

Fall I: Die Kurve der Lichtdurchlässigkeit zeigt ein Maximum.

Fall II: Ein Grenzwert tritt nicht auf.

In Fig. 2 haben wir die beiden Fälle graphisch dargestellt. Als Abszissen wurden die Anfangskonzentrationen von $A = y = x + \frac{x}{k + x}$, als Ordinaten die numerischen Werte der Lichtdurchlässigkeit der Lösung aufgetragen, welche sich aus den logarithmischen der Gleichung (9) berechnen. Die benutzten Werte für α, β, γ und k haben wir über den

Kurven angegeben, ebenso den Grenzwert von $\frac{J}{J_0}$. Obwohl im zweiten Fall kein Grenzwert auftritt, zeigt die Kurve nahe bei $y = 1{\cdot}0$ doch ausgesprochene Änderung ihrer Richtung; es verrät sich darin das Auftreten der neuen Verbindung ähnlich wie im ausgesprochenen Maximum von Fall I.

2. Reaktionsschema $2A + B \rightleftarrows C$.

Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x (Anfangskonz. $y = x + 2C_C$),
" " " B " $(1 - C_C)$ (Anfangskonz. $b = 1$),
ferner sei:

$$\frac{C_A^2 \cdot C_B}{C_C} = k.$$

So ergibt sich:

$$C_A = x; \quad C_B = \frac{k}{k + x^2} \quad \text{und:} \quad C_C = \frac{x^2}{k + x^2}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Grundgleichung (1) erhält man:

$$\lg \frac{J}{J_0} = x \lg \alpha + \frac{k}{k + x^2} \lg \beta + \frac{x^2}{k + x^2} \lg \gamma. \tag{13}$$

Wieder wird zur Feststellung etwa vorhandener Grenzwerte nach x differenziert und das Differential gleich 0 gesetzt. So erhält man nach mehrfachem Umformen:

$$\frac{d \lg \frac{J}{J_0}}{dx} = 0 = \lg \alpha - \frac{2xk(\lg \beta - \lg \gamma)}{(k + x^2)^2}$$

und:

$$(k + x^2)^2 = 2xk \frac{\lg \beta - \lg \gamma}{\lg \alpha} = 2xkm$$

$$x^2 - \sqrt{2xkm} + k = 0, \tag{14}$$

da ein positiver Wurzelwert zu imaginärem x führen müsste.

Diese Gleichung kann, da x und k immer positiv bleiben, zu einem reellen Wert für x nur dann führen, wenn m positiv ist, d. h. wieder wie oben, wenn $\lg \beta - \lg \gamma$ negativ, bzw. die Lichtdurchlässigkeit $\beta < \gamma$ ist.

Wie viele positive Grenzwerte von x unter dieser Voraussetzung möglich sind, bzw. wie viele positive Wurzeln der Gleichung (14) innerhalb bestimmter Werte von x zugrunde liegen, erfährt man durch Entwicklung Sturmscher Ketten aus dieser Gleichung. Wir verzichten hier auf die Wiedergabe dieser; ihr Ergebnis ist, dass zwischen den Werten von $x = 0$ und $x = 4$ (grössere Werte von x kommen kaum in Frage) im ganzen Bereich zwei positive Wurzeln oder keine auftreten.

Welcher Art die diesen Wurzeln entsprechenden Grenzwerte sind, ergibt die zweite Ableitung von Gleichung (13); man erhält sie nach mehrfachem Umformen zu:

$$\frac{d^2 \lg \frac{J}{J_0}}{d^2 x} = \frac{2k(\lg\beta - \lg\gamma)}{(k+x^2)^3}(3x^2 - k). \qquad (15)$$

Die zweite Ableitung wird also, je nachdem $3x^2 \gtreqless k$ ist, negativ, Null oder positiv. Solange $3x^2 < k$ ist, erhält man ein Minimum, ist $3x^2 > k$, ein Maximum, und ist $3x^2 = k$, einen Wendepunkt. Dieser letztere liegt stets bei $x = \sqrt{\frac{k}{3}}$; demnach muss sich das Minimum zwischen $x = 0$ und $x = \sqrt{\frac{k}{3}}$ finden, das Maximum bei einem $x > \sqrt{\frac{k}{3}}$.

Drückt man das Ergebnis unserer Berechnungen in der Anfangskonzentration $y = C_A + 2C_C = x + 2\frac{x^2}{k+x^2}$ statt in der Gleichgewichtskonzentration x aus, so erhält man als Lage des Wendepunktes:

$$y = \sqrt{\frac{k}{3}} + {}^1/_2$$

und somit ein Minimum, solange $y < \sqrt{\frac{k}{3}} + {}^1/_2$ ist, ein Maximum, wenn $y > \sqrt{\frac{k}{3}} + {}^1/_2$ wird.

Im Gegensatz zu dem vorhergehenden Fall ist hier also nebem dem Maximum für $\beta < \gamma$ auch noch ein Minimum möglich; das Maximum verläuft bei gleichen Werten für α, β, γ und k, wie sie für Fig. 1 gewählt wurden, wesentlich flacher denn dort, und das Minimum liegt ziemlich nahe bei $y = 0$. Noch flacher wird das Maximum und noch ausgesprochener dieses Minimum im folgenden Fall, den wir in Fig. 3 — allerdings mit andern Konstanten, um das Minimum mehr hervorzuheben — auch wieder gezeichnet haben.

3. Reaktionsschema: $3A + B \rightleftarrows C$.

Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x (Anfangskonz. $y = x + 3C_C$),
" " " B " $(1 - C_C)$ (Anfangskonz. $b = 1$),
ferner sei:

$$\frac{C_A^3 \cdot C_B}{C_C} = k.$$

So ergibt sich:

$$C_A = x; \quad C_B = \frac{k}{k + x^3}; \quad C_C = \frac{x^3}{k + x^3}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Grundgleichung (1) erhält man:

$$\lg \frac{J}{J_0} = x \lg \alpha + \frac{k}{k + x^3} \lg \beta + \frac{x^3}{k + x^3} \lg \gamma. \tag{16}$$

Durch Differentiation erhält man hieraus:

$$\frac{d \lg \frac{J}{J_0}}{dx} = \lg \alpha - \frac{3x^2 k (\lg \beta - \lg \gamma)}{(k + x^3)^2},$$

und wenn man das Differential gleich Null setzt:

$$(k + x^3)^2 = 3x^2 k \frac{\lg \beta - \lg \gamma}{\lg \alpha} = 3x^2 km, \tag{17}$$

woraus folgt: $$x^3 - \sqrt{3x^2 km} + k = 0, \tag{18}$$

da der positive Wurzelwert zu negativem x führen musste.

In dieser Gleichung muss, damit der Wurzelausdruck nicht imaginär wird, m wie in den vorhergehenden Fällen positiv sein. Auch für diese Gleichung haben wir die Zahl der möglichen positiven Wurzeln für $+m$, d. h. $\lg \beta < \lg \gamma$, durch Entwicklung Sturmscher Ketten ermittelt, und zwar innerhalb des Bereichs $x = 0$ bis $x = 6$. So ergab sich wie im vorhergehenden Fall, dass innerhalb dieses Bereichs nur zwei positive Wurzeln oder keine auftreten.

Die zweite Ableitung der Gleichung (16) führt zu dem Wert:

$$\frac{d^2 \lg \frac{J}{J_0}}{dx^2} = \frac{6kx(\lg \beta - \lg \gamma)}{(k + x^3)^3} (2x^3 - k). \tag{19}$$

Derselbe ist positiv, gleich Null oder negativ, je nachdem $2x^3 \gtreqless k$ ist. Im ersten Fall entspricht er einem Maximum, im zweiten einem Wendepunkt, im dritten einem Minimum der Lichtdurchlässigkeit. Der Wendepunkt liegt bei $x = \sqrt[3]{\frac{k}{2}}$, bzw. $y = \sqrt[3]{\frac{k}{2}} + 1$. Also auch hier tritt für $\beta < \gamma$ neben dem Maximum noch ein Minimum auf.

In Fig. 3 haben wir die beiden Fälle gezeichnet:

Fall I: Die Kurve zeigt zwei Grenzwerte.

Fall II. Ein Grenzwert tritt nicht auf.

Um das Minimum besser zur Geltung bringen zu können, haben wir für β einen etwas andern Wert gewählt als in Fig. 2. y ist hier $= x + 3 \frac{x^3}{k + x^3}$.

Fall I lässt die beiden Grenzwerte, den einen diesseits, den andern jenseits von $y = \sqrt[3]{\frac{k}{2}} + 1$ deutlich hervortreten. Das Minimum liegt bei $y = 0{\cdot}45$; hätten wir zur Zeichnung die Werte von Fig. 2 oder

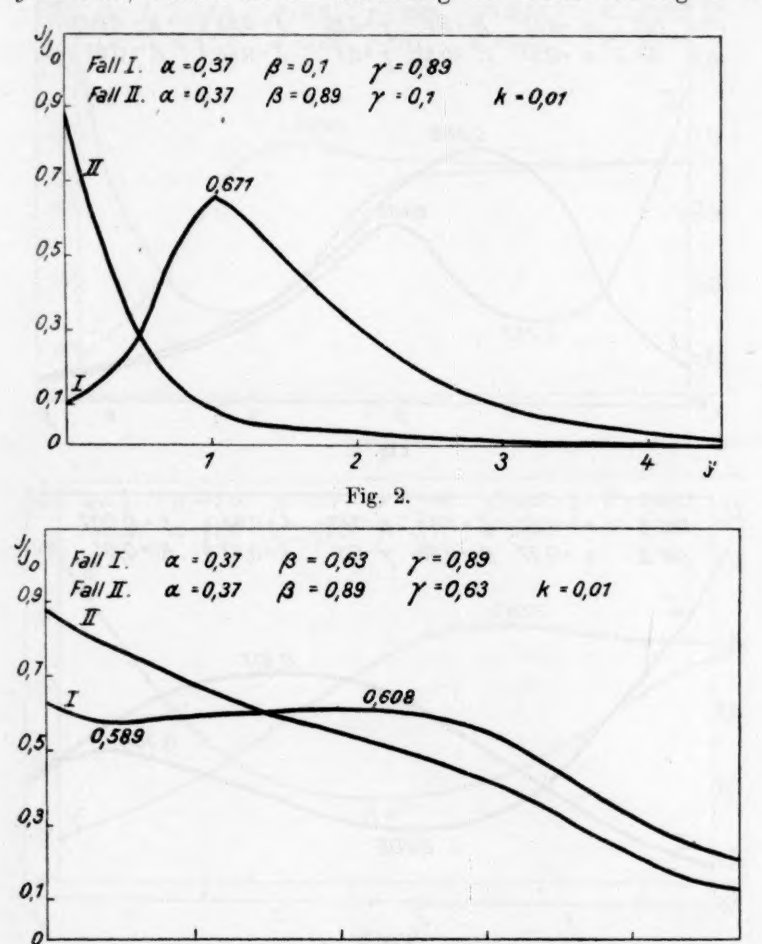


Fig. 2.

Fig. 3.

noch grösseres m, bzw. kleineres k benutzt, so wäre das Minimum ganz nahe an $y = 0$ herangerückt oder ganz verschwunden. Das Maximum liegt bei $y = 2{\cdot}25$ und ist sehr flach; entgegen dem Minimum ist es wieder ausgesprochener bei grössern Werten von m; es rückt dann näher an $y = 3$ heran, und erst, wenn m sehr gross wird, auch ein

Wesentliches darüber hinaus; m hat für eine bestimmte Konstante k natürlich auch hier einen Maximalwert, unterhalb dem auch ein Maximumgrenzwert der Lichtdurchlässigkeit nicht mehr auftritt; es ergibt sich

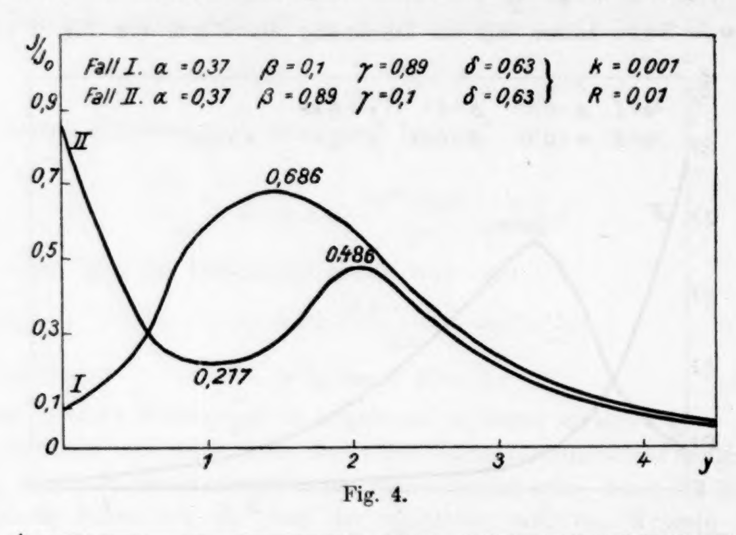


Fig. 4.

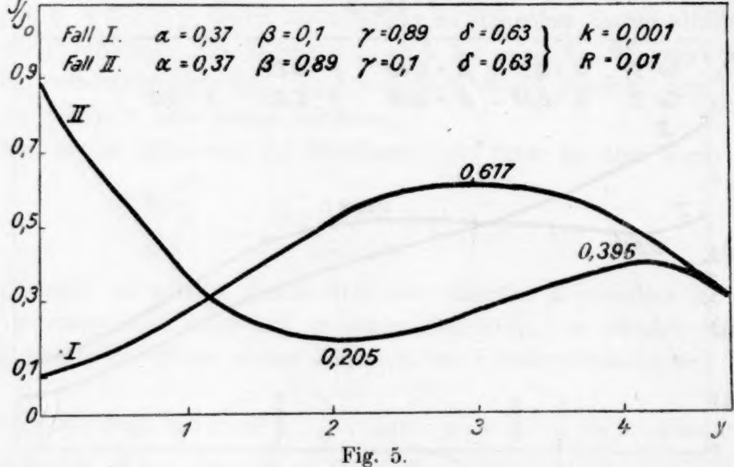


Fig. 5.

dies aus Gleichung (18), derzufolge $\sqrt{3x^2km} > k$, bzw. $x > \sqrt{\frac{k}{3m}}$ sein muss.

Bei Fall II lässt sich das Auftreten der neuen Molekülart an der Ungleichmässigkeit der Kurve eben noch erkennen.

Es lässt sich danach ganz allgemein schliessen, dass die Lösung einer Mischung dreier gefärbter, durch das Reaktionsschema $nA + B \rightleftarrows C$

verbundener Stoffe (welche so hergestellt wird, dass zu einer bestimmten Menge des Stoffes B der Stoff A in steigender Menge zugesetzt wird, während das Gesamtvolumen der Lösung konstant gehalten wird) ein

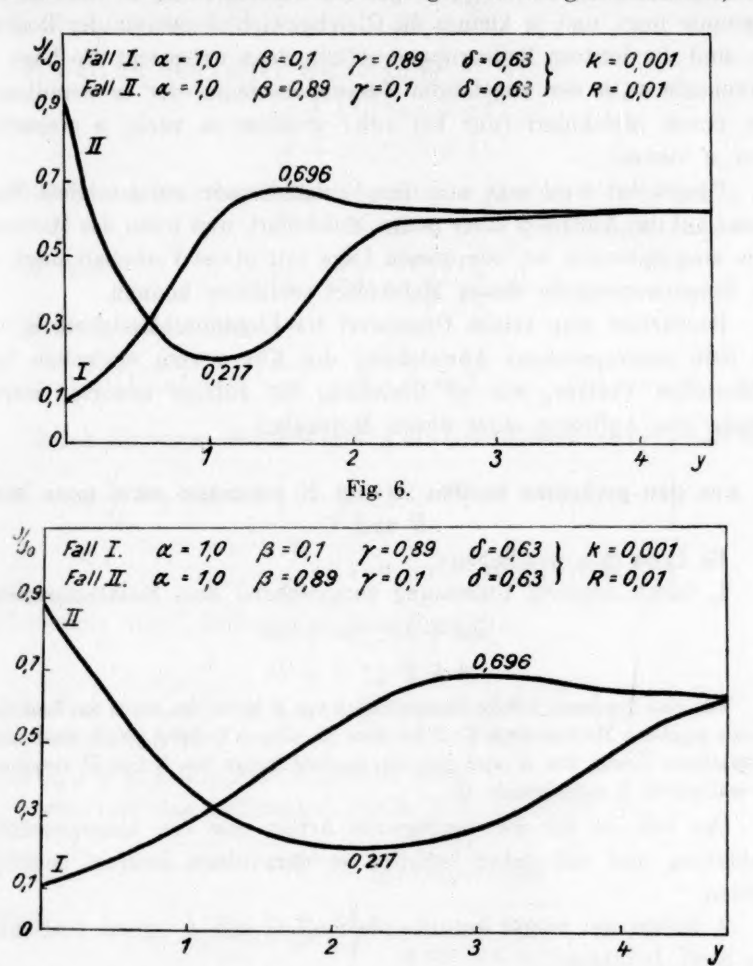


Fig. 6.

Fig. 7.

Maximum, bzw. ein Minimum und ein Maximum der Lichtdurchlässigkeit nur dann zeigen wird, wenn die Lichtdurchlässigkeit der sich bildenden Verbindung grösser ist als diejenige des Stoffes B, und wenn die optischen Konstanten in der Grösse m (s. o.) zur Gleichgewichtskonstante k in bestimmtem Verhältnis stehen. Das Minimum erscheint in der drei- und mehrfach molekularen Reaktion nur unter bestimmten Bedingungen und wird sich gewöhnlich der Beobachtung entziehen;

denn meist liegt es verhältnismässig nahe bei $y = 0$, besonders dann, wenn ein ausgeprägtes Maximum vorhanden ist. Das Maximum wird um so schärfer hervortreten, je grösser der Wert von m ist, der ihm zugrunde liegt, und je kleiner die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist; sind die letztern Bedingungen erfüllt, dann entspricht die Lage des Maximums auch der ungefähren Zusammensetzung der es veranlassenden neuen Molekülart (nur bei sehr grossem m rückt y wesentlich über n hinaus).

Umgekehrt wird man aus dem Vorhandensein eines solchen Maximums auf das Auftreten einer neuen Molekülart, und wenn das Maximum sehr ausgesprochen ist, aus dessen Lage mit etwas Vorbehalt auch auf die Zusammensetzung dieser Molekülart schliessen können.

Beobachtet man keinen Grenzwert der Lichtdurchlässigkeit, so verrät jede ausgesprochene Abweichung der Kurve vom einfachen logarithmischen Verlauf, wie er Gleichung (2) zufolge erwartet werden müsste, das Auftreten einer neuen Molekülart.

II. Aus den gefärbten Stoffen A und B entstehen zwei neue Stoffe B und C.

Es kann dies geschehen:

1. durch doppelte Umsetzung entsprechend dem Reaktionsschema:

$$ad + bc \rightleftarrows ac + bd$$
$$A + B \rightleftarrows C + D.$$

Für eine konstante Anfangskonzentration von B bleibt das durch das Reaktionsschema gegebene Molverhältnis $C:D$ konstant (in obigem Beispiel gleich eins); durch fortgesetzten Zusatz von A wird nur die absolute Menge von C und D vergrössert, bis schliesslich B aufgebraucht ist.

Der Fall ist für die vorliegende Arbeit nur von untergeordneter Bedeutung und soll daher lediglich in dem einen Beispiel behandelt werden.

2. indem der zuerst entstehende Stoff C, mit A erneut reagierend, den Stoff D bildet.

Das Molverhältnis $C:D$ bleibt unbestimmt und ändert sich dauernd mit jedem neuen Zusatz von A.

Durch die Diskussion dieses Falles wird sich ergeben, in welcher Weise die im vorausgegangenen Abschnitt behandelten Einzelreaktionen sich als gekoppelte Reaktionen aneinanderschliessen. Er wird im nachstehenden daher in den drei Beispielen behandelt werden:

a) $A + B \rightleftarrows C$, gefolgt von $A + C \rightleftarrows D$, in der Gesamtreaktion $2A + B \rightleftarrows C + D$;

b) $2A + B \rightleftarrows C$, gefolgt von $A + C \rightleftarrows D$, in der Gesamtreaktion $3A + B \rightleftarrows C + D$;

c) $2A + B \rightleftarrows C$, gefolgt von $2A + C \rightleftarrows D$, in der Gesamtreaktion $4A + B \rightleftarrows C + D$.

1. Fall in doppelter Umsetzung:

$$ad + bc \rightleftarrows ac + bd$$
$$A + B \rightleftarrows C + D.$$

Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x (Anfangskonz. $y = x + C_C$),
" " " B " $1 - C_D$ (Anfangskonz. $b = 1$).

Es gilt:
$$C_C = C_D \quad \text{und:} \quad \frac{C_A \cdot C_B}{C_C \cdot C_D} = k.$$

Hieraus erhält man:

$$C_C = \frac{1}{2k}\{\sqrt{4xk + x^2} - x\} \quad \text{und:} \quad C_B = 1 - \frac{1}{2k}\{\sqrt{4xk + x^2} - x\}\cdot$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Grundgleichung (1) erhält man:

$$\left.\begin{aligned}\lg\frac{J}{J_0} = x\lg\alpha + \left[1 - \frac{1}{2k}\{\sqrt{4xk + x^2} - x\}\right]\lg\beta + \\ + \frac{1}{2k}\{\sqrt{4xk + x^2} - x\}\{\lg\gamma + \lg\delta\}\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

und hieraus durch Differentiation schliesslich:

$$\frac{d\lg\frac{J}{J_0}}{dx} = \lg\alpha - \frac{m}{2k}\left\{1 - \frac{x + 2k}{\sqrt{4xk + x^2}}\right\}, \tag{21}$$

wenn $\lg\gamma + \lg\delta - \lg\beta = m$ gesetzt wird.

Setzt man das Differential gleich Null, so erhält man:

$$x^2 + 4xk = \frac{m^2 k}{\lg\alpha\,(k\lg\alpha - m)},$$

woraus:

$$x = \{m - 2k\lg\alpha\}\cdot\sqrt{\frac{k}{\lg\alpha\,(k\lg\alpha - m)}} - 2k. \tag{22}$$

Es gibt somit nur einen Grenzwert der Lichtdurchlässigkeit. Damit die Wurzel nicht imaginär wird, ist Voraussetzung, dass $\lg\alpha\,\{k\lg\alpha - m\}$ positiv ist, bzw. dass $\lg\gamma + \lg\delta > \lg\beta + k\lg\alpha$ sind; alsdann ist aber auch $(m - 2k\lg\alpha)$ positiv, und die zweite Ableitung der Gleichung (21) wird, wie hier nicht näher erörtert werden soll, negativ.

Dieser Grenzwert entspricht sonach einem Maximum der Lichtdurchlässigkeit. Es folgt also, dass bei der doppelten Umsetzung zweier gefärbter Stoffe entsprechend dem hier behandelten Schema zu zwei

neuen gefärbten Stoffen günstigstenfalls nur ein Maximum der Lichtdurchlässigkeit beobachtet wird, und zwar dieses dann, wenn:

$$\lg\gamma + \lg\delta > \lg\beta + k\lg\alpha$$

wird.

2. a) Reaktionsschema:

$A + B \rightleftarrows C$, gefolgt von $A + C \rightleftarrows D$, in der Gesamtreaktion:

$$2A + B \rightleftarrows C + D.$$

Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x

(Anfangskonzentration $y = x + C_C + 2C_D$).

Die Gleichgewichtskonzentration von B sei $(1 - C_C - C_D)$

(Anfangskonzentration $b = 1$).

Ferner gelte:

$$\frac{C_A \cdot C_B}{C_C} = k \quad \text{und:} \quad \frac{C_A \cdot C_C}{C_D} = R,$$

dann wird:

$$C_D = \frac{x \cdot C_C}{R} \quad \text{und:} \quad C_C = \frac{x\left\{1 - C_C - \frac{xC_C}{R}\right\}}{k},$$

woraus:

$$C_C = \frac{xR}{kR + xR + x^2} \quad \text{und:} \quad C_D = \frac{x^2}{kR + xR + x^2},$$

sowie:

$$C_B = \frac{kR}{kR + xR + x^2}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Grundgleichung (1) erhält man:

$$\lg\frac{J}{J_0} = x\lg\alpha + \frac{kR \cdot \lg\beta}{kR + xR + x^2} + \frac{xR \cdot \lg\gamma}{kR + xR + x^2} + \frac{x^2\lg\delta}{kR + xR + x^2} \quad (23)$$

und hieraus durch Differentiation schliesslich:

$$\frac{d\lg\frac{J}{J_0}}{dx} = \lg\alpha - \frac{1}{(kR + xR + x^2)^2}\{x^2R(\lg\gamma - \lg\delta) + \\ + 2xkR(\lg\beta - \lg\delta) + kR^2(\lg\beta - \lg\gamma)\},$$

und wenn man das Differential gleich Null setzt:

$$\left.\begin{aligned} & x^4 + 2x^3R + x^2R\left\{R + 2k - \frac{\lg\gamma - \lg\delta}{\lg\alpha}\right\} \\ & + 2xkR\left\{R - \frac{\lg\beta - \lg\delta}{\lg\alpha}\right\} + kR^2\left\{k - \frac{\lg\beta - \lg\gamma}{\lg\alpha}\right\} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Da sich die Wurzeln dieser Gleichung ohne bestimmte Werte für k und R nicht mehr berechnen lassen, und da auch die Entwicklung Sturmscher Ketten kaum mehr zum Ziele führt, muss die Zahl der

positiven Wurzeln nach den Sätzen von Descartes aus der Zahl der Zeichenwechsel erschlossen werden: die ersten beiden Glieder der Gleichung sind, weil nur x und R enthaltend, positiv; es können daher nur die drei letzten Glieder einen Wechsel im Vorzeichen veranlassen; somit ist höchstens dreimaliger Zeichenwechsel möglich; ein solcher wäre vorhanden, wenn das Glied mit x^2 und das Absolutglied negativ, das Glied mit x aber positiv würden. Dies ist nun aber nicht möglich: Setzt man nämlich:

$$\frac{\lg\beta - \lg\delta}{\lg\alpha} = m \quad \text{und:} \quad \frac{\lg\beta - \lg\gamma}{\lg\alpha} = n,$$

so ist:

$$\frac{\lg\gamma - \lg\delta}{\lg\alpha} = m - n;$$

führt man diese Grössen in die genannten drei Glieder ein, so erhalten sie die Form:

$$x^2 R\{R + 2k - m + n\}; \quad 2xkR\{R - m\}; \quad kR^2\{k - n\}.$$

Nimmt man nun das erste und letzte dieser Glieder negativ, so wird:

$$m > R + 2k + n \quad \text{und:} \quad n > k, \quad \text{also auch:} \quad m > R,$$

und es muss dann auch das mittlere der drei Glieder ein negatives Vorzeichen erhalten.

Ein zweimaliger Zeichenwechsel setzte voraus, dass eins der beiden ersten Glieder oder alle beide negativ würden, das letzte aber positiv; dies ist dann möglich, wenn $n < k$, bzw. negativ, also vor allem, wenn $\beta > \gamma$ ist[1]); ein Fall, der immer eintreten kann.

Noch leichter ist natürlich ein einmaliger Zeichenwechsel möglich.

Die graphische Aufzeichnung verschiedener, der Gleichung (23) entsprechender Kurven zeigt, dass bei negativem n (d. h. also, wenn $\beta > \gamma$ ist) und bei gleichzeitig positivem m (d. h. wenn $\delta > \beta$ und somit $\beta > \gamma < \delta$ ist) erst ein Minimum auftritt, dem dann ein Maximum folgt. Dieser selbe Fall tritt auch ein, wenn m und n negativ und $(m - n)$ positiv sind. Ist n positiv (d. h. $\beta < \gamma$) und gleichzeitig m negativ ($\delta < \beta$ somit $\beta < \gamma > \delta$), so tritt nur ein Maximum der Lichtdurchlässigkeit auf, und sind sowohl m wie n wie $(m - n)$ negativ ($\beta > \gamma > \delta$), so ist überhaupt kein Grenzwert mehr vorhanden. Es ist hierbei von besonderem Interesse, dass beim Übergang von $A + B \rightleftarrows C$ zu $2A + B \rightleftarrows C + D$ dasjenige Maximum verloren geht, welches in der Reaktion $A + B \rightleftarrows C$ aufgetreten war, wenn $\beta < \gamma$ angenommen wurde; denn folgt γ ein grösseres δ, so erscheint für die beiden Reak-

[1]) Es ist hierbei immer zu berücksichtigen, dass $\lg\alpha$ stets negativ ist.

tionen zusammen nur ein Maximum, und folgt $\delta < \gamma$, so erscheint überhaupt kein Grenzwert mehr.

In Fig. 4 haben wir die beiden Hauptfälle dargestellt:

Fall I $\beta < \gamma > \delta$: es ist nur ein Grenzwert möglich.

Fall II $\beta > \gamma < \delta$: es treten zwei Grenzwerte auf.

Zur Zeichnung dienten für α, β und γ dieselben Werte, wie bei den entsprechenden Fällen der Fig. 2; k ist kleiner genommen. Die Kurve zu Fall II verläuft in Fig. 4 zunächst ähnlich wie in Fig. 2; aber durch das Hinzukommen der Folgereaktion erhält die absteigende Kurve der Fig. 2 wieder ansteigende Richtung in Fig. 4, etwa da, wo die maximale Menge von C gebildet worden ist; sie erreicht ein Maximum ungefähr dann, wenn die maximale Menge von D entstanden ist; weiterer Zusatz von A wirkt dann allmählich lichtschwächend und bringt die Kurve wieder zum Fallen. Die Kurve zu Fall I steigt von Anfang an gleichmässig auf und erreicht ihr Maximum ungefähr zwischen $y = 1$ und $y = 2$.

Wählt man die Unterschiede von α, β, γ und δ kleiner oder die Werte der Gleichgewichtskonstanten grösser, so bleibt die Lage des Grenzwertes bezüglich y von Fall I ungefähr die gleiche; in Fall II aber rücken die Grenzwerte näher aneinander, das Minimum nach $y = 2$, das Maximum nach $y = 1$ hin und werden dabei erheblich flacher.

Tritt überhaupt kein Grenzwert auf, weil m und n zu kleine oder k und R zu grosse Werte erhielten, so machen sich die neuen Verbindungen in der Mehrzahl der Fälle wenigstens durch eine ein- oder zweimalige ungleichmässige Richtungsänderung der Kurve bemerkbar.

Schliesslich noch einige Worte bezüglich des Einflusses des Stoffes A auf die Zahl der möglichen Maxima und Minima! $\lg \alpha$ ist immer negativ und erscheint als Nenner in den drei letzten Gliedern der Gleichung; er kann deshalb auch auf die Höchstzahl der Zeichenwechsel der positiven Wurzeln nicht bestimmend wirken, solange er noch einen endlichen Wert hat. Nach oben hin ist also die Zahl der Maxima und Minima von der Vollständigkeit oder Unvollständigkeit, mit der A in den Reaktionen umgesetzt wird, unabhängig. Indem der $\lg \alpha$ aber den Absolutwert der negativen Glieder der Gleichungen mitbestimmt und um so mehr vermindert, je grösser er ist, kann er den Verlust einer vorhandenen Wurzel herbeiführen. Solange die Grenzwerte nicht ganz verschwinden, sind, wie die graphische Darstellung zeigt, die einzigen Folgen weniger vollständigen Umsatzes: Verflachung der Maxima und Minima und ihre weitere Entfernung

von dem Ort, der der Zusammensetzung der ihnen zugehörigen Verbindungen entspricht.

b) Reaktionsschema: $2A + B \rightleftarrows C$, gefolgt von $A + C \rightleftarrows D$ in der Gesamtreaktion: $3A + B \rightleftarrows C + D$.

Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x

(Anfangskonzentration $y = x + 2C_C + 3C_D$).

Die Gleichgewichtskonzentration von B sei $(1 - C_C - C_D)$

(Anfangskonzentration $b = 1$).

Ferner gelte: $\frac{C_A^2 . C_B}{C_C} = k$ und: $\frac{C_A . C_C}{C_D} = R$,

dann wird: $C_D = \frac{x . C_C}{R}$ und: $C_C = \frac{x^2(1 - C_C - C_D)}{k}$,

woraus: $C_C = \frac{x^2 R}{kR + x^2 R + x^3}$; $C_D = \frac{x^3}{kR + x^2 R + x^3}$

und:

$$C_B = \frac{kR}{kR + x^2 R + x^3}.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die Grundgleichung (1) erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \lg \frac{J}{J_0} = x \lg \alpha + \frac{kR \lg \beta}{kR + x^2 R + x^3} + \frac{x^2 R \lg \gamma}{kR + x^2 R + x^3} + \\ + \frac{x^3 \lg \delta}{kR + x^2 R + x^3} \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

und hieraus durch Differentiation schliesslich:

$$\frac{d \lg \frac{J}{J_0}}{dx} = \lg \alpha + \frac{1}{kR + x^2 R + x^3} \{x^4 R (\lg \delta - \lg \gamma) + \\ + 3x^2 kR (\lg \delta - \lg \beta) + 2xkR^2 (\lg \gamma - \lg \beta)\},$$

und wenn man das Differential gleich Null setzt:

$$\left.\begin{aligned} 0 = x^6 + 2x^5 R + x^4 R \left(R - \frac{\lg \gamma - \lg \delta}{\lg \alpha}\right) + 2x^3 kR + \\ + x^2 kR \left(2R - 3 \frac{\lg \beta - \lg \delta}{\lg \alpha}\right) - 2xkR^2 \left(\frac{\lg \beta - \lg \gamma}{\lg \alpha}\right) + k^2 R^2. \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Diese Gleichung erlaubt lediglich noch eine Diskussion der Höchstzahl der ihr zugrunde liegenden reellen positiven Wurzeln. Ein negatives Vorzeichen können nur das x^4, x^2 und x Glied annehmen. Die Höchstzahl der möglichen Zeichenwechsel ist danach 4; sie wird erreicht, wenn:

$$\delta > \gamma > \beta$$

und wenn: $\frac{\lg \gamma - \lg \delta}{\lg \alpha} > R$ sowie: $3 \frac{\lg \beta - \lg \delta}{\lg \alpha} > 2R$

ist. Die Höchstzahl der möglichen positiven Wurzeln ist danach wieder 4; ob sie unter diesen Bedingungen wirklich erreicht wird, lässt sich allein durch graphische Darstellung ermitteln. Diese zeigt für diesen Fall aber günstigen Falls nur ein Minimum, gefolgt von einem Maximum; das Minimum ist bezüglich seiner Bedeutung mit dem in Abschnitt I. 2. besprochenen identisch, liegt also um so näher bei Null, je kleiner die Gleichgewichtskonstante, und je ausgesprochener das Maximum ist.

Wenn $\delta > \beta > \gamma$ ist, so findet sich neben einem Minimum, das, wenn sehr ausgesprochen, ungefähr nach $y = 1-2$ hin zu liegen kommt, ein Maximum, das unter der gleichen Voraussetzung ungefähr nach $y = 3$ hin liegen wird. Die Lage dieser Grenzwerte, besonders die des ersten, verschiebt sich um so mehr, indem die Grenzwerte allmählich zusammenrücken, je flacher sie entwickelt sind.

c) Reaktionsschema: $2A + B \rightleftarrows C$ gefolgt von $2A + C \rightleftarrows D$ in der Gesamtreaktion:

$$4A + B \rightleftarrows C + D.$$

Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x

(Anfangskonzentration $y = x + 2C_C + 4C_D$).

Die Gleichgewichtskonzentration von B sei $(1 - C_C - C_D)$

(Anfangskonzentration $b = 1$).

Ferner gelte: $\frac{C_A^2 . C_B}{C_C} = k$ und: $\frac{C_A^2 . C_C}{C_D} = R$,

dann wird:

$$C_D = \frac{x^2 . C_C}{R} \quad \text{und:} \quad C_C = \frac{x^2\left(1 - C_C - \frac{x^2 C_C}{R}\right)}{k},$$

woraus:

$$C_C = \frac{x^2 R}{kR + x^2 R + x^4}\,; \quad C_D = \frac{x^4}{kR + x^2 R + x^4}$$

und:

$$C_B = \frac{kR}{kR + x^2 R + x^4}.$$

Durch Einsetzen dieser in die Grundgleichung (1) erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \lg\frac{J}{J_0} = x \lg\alpha + \frac{kR\lg\beta}{kR + x^2R + x^4} + \frac{x^2R\lg\gamma}{kR + x^2R + x^4} + \\ + \frac{x^4\lg\delta}{kR + x^2R + x^4} \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

und hieraus durch Differentiation schliesslich:

$$\frac{d\lg\frac{J}{J_0}}{dx} = \lg\alpha - \frac{1}{(kR + x^2R + x^4)}\{2x^5R(\lg\gamma - \lg\delta) + \\ + 4x^3kR(\lg\beta - \lg\delta) + 2xkR^2(\lg\beta - \lg\gamma)\}$$

und wenn man das Differential gleich Null setzt:

$$\left.\begin{aligned} & x^8 + 2x^6R - 2x^5R\left(\frac{\lg\gamma - \lg\delta}{\lg\alpha}\right) + x^4R(2k + R) - \\ & - 4x^3kR\left(\frac{\lg\beta - \lg\delta}{\lg\alpha}\right) + 2x^2kR^2 - 2xkR^2\left(\frac{\lg\beta - \lg\gamma}{\lg\alpha}\right) + \\ & + k^2R^2 = 0\,. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Auch diese Gleichung erlaubt nur noch eine Diskussion der Höchstzahl der ihr zugrunde liegenden positiven Wurzeln. Ein negatives Vorzeichen können in obiger Gleichung das x^5, x^3 und x Glied erhalten; somit sind bis zu sechs Zeichenwechsel möglich, also auch bis zu sechs positiven Wurzeln. Dies könnte sein, wenn $\delta > \gamma > \beta$ ist. Die graphische Aufzeichnung solcher Fälle ergibt aber lediglich ein Minimum, das demjenigen von Abschnitt I, 3, entspricht, also nahe an $y = 0$ heranrückt, wenn das folgende Maximum sehr ausgesprochen ist, und ein Maximum. Ein ähnliches Minimum und ein Maximum treten auch für $\delta < \gamma > \beta$ auf.

Ist $\delta > \gamma < \beta$, so dass also $\frac{\lg\beta - \lg\gamma}{\lg\alpha}$ negativ wird und an sich nur noch höchstens vier positive Wurzeln möglich sind, so ergibt sich wieder erst ein Minimum —, diesmal aber, wenn es sehr ausgesprochen auftritt, mehr nach $y = 1 - 3$ hin liegend, — und diesem folgt ein Maximum, unter solcher Bedingung nach $y = 4$ hin liegend. Die Lage dieser Minima und Maxima erlaubt ungefähre Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der die Grenzwerte bedingenden neuen Molekülarten also nur im Fall II, und auch dann nur, wenn die Grenzwerte sehr ausgesprochen auftreten. Ist das nicht der Fall, so tritt das Minimum immer näher an das Maximum heran, und auch dieses rückt allmählich von $y =$ etwa 4 ab dem Minimum entgegen.

In Fig. 5 geben wir zwei der nach Gleichung (27) gezeichneten Kurven wieder, und zwar einmal für den

Fall I, dass $\delta < \gamma > \beta$, und dann für den
Fall II, dass $\delta > \gamma < \beta$ ist.

Den Kurven liegen dieselben Werte für α, β, γ, δ, k und R zugrunde, die für die entsprechenden Fälle der Fig. 4 Verwendung fanden.

Es zeigt sich somit, dass unter den dieser Untersuchung zugrunde liegenden Voraussetzungen die Bildung zweier neuer Molekülarten aus den Stoffen A und B das Auftreten von höchstens zwei Grenzwerten der Lichtdurchlässigkeit — ein Minimum, gefolgt von einem Maximum — veranlassen kann.

Man beobachtet diese Grenzwerte dann, wenn:

$$\delta > \gamma < \beta \quad \text{oder:} \quad \delta > \gamma > \beta \quad \text{oder:} \quad \delta < \gamma > \beta$$

ist. In den beiden letzten Fällen freilich ist das Minimum wenig charakteristisch und wird sich, besonders dann, wenn ein ausgeprägtes Maximum vorliegt, in der Regel der Beobachtung entziehen.

III. Aus den Stoffen A und B entstehen weitere gefärbte Stoffe.

Wird die Zahl der aus A und B sich bildenden Verbindungen noch grösser, indem die Verbindung D mit A reagierend in E übergeht mit der Lichtdurchlässigkeit ε, E mit A reagierend in F mit der Lichtdurchlässigkeit η usf., so lässt sich auf Grund der vorausgegangenen Entwicklungen ziemlich genau übersehen, welches der weitere Verlauf der Lichtdurchlässigkeitskurve sein wird. Es ist dazu nur nötig, die Gesamtreaktion in eine Kette von Einzelreaktionen zu zerlegen, etwa der Form:

$$mA + B \rightleftarrows C; \quad nA + C \rightleftarrows D; \quad oA + D \rightleftarrows E \quad \text{u. s. f.}$$

oder: $$mA + B \rightleftarrows C + D; \quad nA + D \rightleftarrows E + F \quad \text{u. s. f.}$$

Die Einzelreaktionen werden sich in diesem Sinn um so schärfer gegeneinander abgrenzen lassen, je kleiner die Gleichgewichtskonstante der einen Reaktion gegenüber der ihr folgenden ist; denn in solchem Fall treten die in jeder Einzelreaktion sich bildenden Stoffe erst dann in praktisch merkbarer Konzentration auf, wenn von den vorausgegangenen Reaktionen her im „wesentlichen" nur noch ein einziger, und zwar der letztgebildete Stoff vorhanden ist.

Setzen wir also zunächst voraus, dass jede der Einzelreaktionen ziemlich vollständig ablaufe, ehe die Folgereaktion einsetzt, so hängt, dem Ergebnis von Abschnitt II zufolge, die Richtung der Kurve beim Einsetzen der neuen Reaktion ab, einmal davon, in welcher Richtung sie sich zuvor bewegte, und dann davon, ob die Lichtdurchlässigkeit der neuentstehenden Verbindung $\gtrless$ ist, als die der verschwindenden. Zeigte die Kurve absteigende Richtung nach D hin, so steigt sie auf, die Ausbildung eines Minimums veranlassend, wenn $\varepsilon > \delta$ ist; sie steigt weiter ab, wenn $\varepsilon < \delta$ ist. Zeigte die Kurve aufsteigende Richtung nach D hin, so fällt sie ab, wenn $\varepsilon < \delta$ ist, die Ausbildung eines Maximums veranlassend, steigt aber weiter auf, wenn $\varepsilon > \delta$ ist.

Man erkennt also, dass unter diesen Bedingungen jede neu erscheinende Verbindung, jede neue Molekülart, günstigsten Falls die Ausbildung nur eines einzigen weitern Grenzwertes der Lichtdurchlässigkeit veranlassen kann.

Hieran ändert sich aber auch nichts, wenn der Umsatz

weniger vollständig erfolgt (Abschnitt II, 1), denn je grösser die Gleichgewichtskonstanten werden, um so mehr verflachen sich lediglich die Maxima und Minima, und um so weiter wandern sie ab von dem Ort, der der Zusammensetzung der zugehörigen Verbindung entspricht, verschwinden eventuell auch gänzlich; neue Maxima oder Minima treten aber darum nicht auf.

Man kann das Ergebnis dieser Untersuchung demnach zusammenfassen in den Satz:

Wenn in einer Lösung aus einem gefärbten Stoff B durch immer stärkern Zusatz eines zweiten gefärbten Stoffes A eine Reihe neuer gefärbter Molekülarten entsteht, so kann die Lichtdurchlässigkeit dieser Lösung für eine bestimmte Wellenlänge eine Reihe von Grenzwerten — Minima abwechselnd mit Maxima — zeigen, wenn ihre Werte in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge von A (zu immer gleicher Menge B) graphisch gezeichnet und zu einem Kurvenzug vereint werden. Die Zahl dieser Grenzwerte ist aber niemals grösser als die Zahl der neuentstandenen Molekülarten. Die Lage dieser Grenzwerte erlaubt ohne weitere Kenntnis von den in Betracht kommenden Konstanten nur einen ungefähren Schluss auf die Zusammensetzung der sie veranlassenden Molekülarten.

Ermittelt man an einer solchen Lösung die Kurvenzüge für mehrere Wellenlängen, so können in einem dieser Kurvenzüge Grenzwertpaare auftreten, wo solche in andern fehlen; man könnte geneigt sein, hieraus auf das Auftreten zweier weiterer Molekülarten zu schliessen; da aber die Lage solcher Grenzwerte nicht bloss von der Gleichgewichtskonstante, sondern auch von den Zahlenwerten der Lichtdurchlässigkeit der zugrunde liegenden Molekülarten abhängt, so ist ein solcher Schluss nur dann möglich, wenn der Ort dieser neuen Grenzwerte durch Nachbarwerte näher bestimmbar ist, — Nachbarwerte, die in gleicher Lage sich auch in der ersten Kurve nachweisen lassen.

IV. Diskussion von Figur 1: der Stoff A mit variabler Konzentration sei farblos.

Wir wenden uns nunmehr zur Anwendung der gewonnenen Grundsätze auf die Deutung der Kurvenzüge der Fig. 1.

Die beiden in Reaktion tretenden Stoffe daselbst sind Schwefelwassertoff (bzw. Schwefelammonium) A und Schwefelstickstoff B. Ihre

Anfangskonzentrationen seien y, bzw. b; b hielten wir in allen Versuchen konstant: aber y, d. h. die Schwefelwasserstoffkonzentration, und damit auch das Verhältnis $\frac{y}{b}$ wurde ständig vergrössert. Dieselbe Annahme für die Änderung der Anfangskonzentration der beiden Stoffe A und B lag auch unsern vorausgegangenen Erörterungen zugrunde, und wir können die gewonnenen Schlüsse darum auch auf diesen Fall anwenden.

Es ist dabei nur noch zu berücksichtigen, dass A, der Schwefelwasserstoff (bzw. das Schwefelammonium), als ein nicht gefärbter Stoff zu betrachten ist, dessen Lichtdurchlässigkeit darum $\alpha = 1$, bzw. $\lg \alpha = 0$ gesetzt werden muss.

Wird $\lg \alpha = 0$, so erfährt man durch Differentiation der Gleichungen (9), (13) und (16) für diesen Wert, dass die Reaktionen $nA + B \rightleftarrows C$ zu keinem Grenzwert der Lichtdurchlässigkeit mehr führen.

Dasselbe findet man dann auch noch für den Fall der doppelten Umsetzung [Gleichung (20)]; dagegen ergibt sich bei der Differentiation der Gleichung (23), wenn man das Differential gleich Null setzt:

$$0 = x^2 + 2xk \frac{\lg\beta - \lg\delta}{\lg\gamma - \lg\delta} - kR \frac{\lg\gamma - \lg\beta}{\lg\gamma - \lg\delta},$$

woraus:

$$x = \pm\sqrt{kRn + k^2m^2} - km, \tag{29}$$

wenn:

$$\frac{\lg\beta - \lg\delta}{\lg\gamma - \lg\delta} = m \quad \text{und:} \quad \frac{\lg\gamma - \lg\beta}{\lg\gamma - \lg\delta} = n$$

gesetzt werden.

Durch Differentiation der Gleichung (25) erhält man:

$$0 = x^3 - 3xk \frac{\lg\beta - \lg\delta}{\lg\gamma - \lg\delta} + 2kR \frac{\lg\gamma - \lg\beta}{\lg\gamma - \lg\delta} \tag{30}$$

und endlich durch Differentiation der Gleichung (27):

$$0 = x^4 + 2x^2k \frac{\lg\beta - \lg\delta}{\lg\gamma - \lg\delta} - kR \frac{\lg\gamma - \lg\beta}{\lg\gamma - \lg\delta},$$

woraus:

$$x^2 = \pm\sqrt{kRn + k^2m^2} - km. \tag{31}$$

Man erkennt hierbei, dass der Wert von x in Gleichung (29) mit dem für x^2 in Gleichung (31) identisch wird; damit wird aber auch der nach Gleichung (23) und (27) durch Einsetzen dieser Werte berechnete Grenzwert der Lichtdurchlässigkeit für beide Fälle identisch, und es ist lediglich die Lage dieses Grenzwertes, die die beiden Fälle verschieden erscheinen lässt.

Im übrigen lassen sich die drei Fälle leicht diskutieren. Nach

Gleichung (29) und (31) ist dann, wenn m positiv ist, nur ein Grenzwert für x möglich; ist m negativ, könnten zwei Werte für x dann sich finden, wenn auch n negativ sein könnte; dies ist aber bei negativem m, wie man sich leicht überzeugen kann, niemals möglich.

Ähnliches gilt auch für Gleichung (30), die nach den Sätzen von Descartes diskutiert werden kann, sofern man das fehlende Glied der Gleichung mit x^2 positiv nimmt.

In allen drei Fällen erscheint somit dann, wenn $\lg \alpha = 0$ ist, nur noch ein Grenzwert der Lichtdurchlässigkeit.

Die weitere Diskussion dieser Gleichungen zeigt, dass dieser Grenzwert sowohl als Maximum wie als Minimum auftreten kann, und dass die Lage dieser Grenzwerte in ähnlicher Weise durch die Gleichgewichts- und optischen Konstanten bestimmt ist, wie wir dies auch in den früheren Fällen gefunden haben, in denen $\lg \alpha$ einen endlichen Wert hatte.

In den Figg. 6 und 7 haben wir zwei Kurvenpaare gezeichnet, denen wir für β, γ, δ, k und R dieselben Werte zugrunde legten, wie in den korrespondierenden Fällen der Figg. 4 und 5.

Man sieht, dass die Kurven schliesslich parallel der Abszissenachse verlaufen, und erkennt hierin ohne weiteres ein unterscheidendes Merkmal dieser Kurven gegenüber den frühern.

Schliessen sich an D weitere Verbindungen an, so geschieht dies in derselben Weise, wie es im Abschnitt III erörtert wurde. Wenn $\lg \alpha = 0$ wird, so verschwindet nur dasjenige Maximum, das bei endlichem α am Schlusse der Gesamtreaktion dann auftrat, wenn die Lichtdurchlässigkeit der vorletzten Verbindung kleiner als die der letzten war, und nun der allmählich immer grösser werdende Überschuss der Verbindung A die Lichtdurchlässigkeit der Lösung wieder erniedrigen musste.

Für die Deutung der Kurvenzüge der Fig. 1 gilt somit:

Das Auftreten des ersten Grenzwertes kennzeichnet das Auftreten der zweiten neuen Molekülart, und jedem folgenden Grenzwert liegt mindestens je eine neue Molekülart zugrunde. Die Lage des Grenzwertes ergibt, wenn dieser genügend ausgesprochen ist, ungefähr auch die Zahl der Schwefelwasserstoffmoleküle, welche bei der Bildung der neuen Molekülart betätigt wurden.

Das erste Minimum zeigen unsere Kurvenzüge bei etwa 4 Molen H_2S auf 1 Mol N_4S_4; hier also ungefähr liegt die zweite neue Verbindung; die erste dürfte, der intensiven Farbenänderung nach zu urteilen, die schon nach Zusatz des ersten Mols H_2S auftrat, bei 1 bis 2 Molen H_2S zu suchen sein. Eine weitere neue Molekülart erscheint bei

ca. 5 Molen H_2S, wieder eine mit einem Minimum bei 6 Molen H_2S. Diese ist die Schwefelammoniakverbindung (etwa $S . 6 NH_3$), deren Existenz wir auch aus den Schmelzkurven des Schwefelammoniaksystems zu schliessen vermochten; dieselbe Lichtdurchlässigkeit beobachtet man ausserdem auch an gleich konzentrierten Lösungen von Schwefel in flüssigem Ammoniak (s. o.). Nun folgen zwei Maxima und zwei Minima, worauf bei 8·5 Molen H_2S ein Maximum auftritt, das wir als durch $(NH_4)_2S_5$ veranlasst betrachten. Die Deutung dieser vier Grenzwerte macht erhebliche Schwierigkeiten; sie weist auf das Auftreten höchst komplexer, bis jetzt unbekannter Molekülarten $(NH_4)_2S_x$ bis $(NH_4)_2S_5$ hin ($x > 5$). Schliesslich folgen noch Minima und Maxima, die wohl durch die Moleküle $(NH_4)_2S_4$, $(NH_4)_2S_3$ und $(NH_4)_2S_2$ veranlasst sein dürften. Der letzte Teil der Kurvenzüge bringt somit eine interessante Stütze für die Annahme von Küster und Heberlein[1]), dass sich bei Lösungen von Polysulfiden ihrer immer mehrere zugleich in der Lösung im Gleichgewicht befinden; freilich gelten unsere Beobachtungen für Lösungen in flüssigem Ammoniak, während die genannten Forscher wässerige Lösungen untersuchten.

(Unsere in Fig. 1 unten gegebenen Formeln sollen nicht die Zusammensetzung der die Grenzwerte bedingenden Molekülarten angeben, sondern lediglich dazu dienen, die Lage dieser Grenzwerte leichter erkennen zu lassen.)

So ergab denn diese Untersuchung einen überraschend anschaulichen Einblick in die Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen, welche aus der Umsetzung von Schwefelstickstoff mit Schwefelwasserstoff hervorzugehen vermögen.

V. Zweiter Weg. Man hält die Summe der Konzentrationen von $A + B$ konstant.

Es sollen hier nur kurz nacheinander die wichtigsten der im vorhergehenden diskutierten Reaktionsschemata auf dem zweiten Wege berechnet werden. Es wird sich zeigen, dass die Zahl der Grenzwerte der Zahl der neuen Molekülarten in ähnlicher Weise parallel geht wie beim ersten, wenn sich auch einige Verschiedenheiten untergeordneter Art ergeben werden.

1. Reaktionsschema: $A + B \rightleftarrows C$.
Die Summe der Anfangskonzentration von A und B sei $= 1$.
Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x (Anfangskonz. $= y$).

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 53; **44**, 431 (1905).

Es gelte: $\frac{C_A \cdot C_B}{C_C} = k.$

Hieraus folgt:

$$C_A = x; \quad C_B = \frac{k(1-x)}{k+2x}; \quad C_C = \frac{x-x^2}{k+2x}$$

$$y = x + \frac{x-x^2}{k+2x}.$$

Man erhält also:

$$\lg\frac{J}{J_0} = x\lg\alpha + \frac{k(1-x)}{k+2x}\lg\beta + \frac{x-x^2}{k+2x}\lg\gamma. \tag{32}$$

Die Differentiation dieser Gleichung ist ziemlich umständlich, führt aber schliesslich für den Grenzwert von $\lg\frac{J}{J_0}$ zu:

$$\left.\begin{aligned} x &= -\frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2+2k}{4}} \cdot \sqrt{\frac{2\lg\beta - \lg\gamma}{2\lg\alpha - \lg\gamma}} \\ &= -\frac{k}{2} + \sqrt{\frac{k^2+2k}{4}} \cdot K \end{aligned}\right\}. \tag{33}$$

Dieser Grenzwert entspricht der zweiten Ableitung der Gleichung (32) zufolge:

$$\frac{d^2\lg\frac{J}{J_0}}{d^2x} = -\frac{(\lg\gamma - 2\lg\beta)(2k^2+4k)}{\left(\sqrt{\frac{k^2+2k}{4}} \cdot K\right)^3}$$

einem Maximum oder einem Minimum, je nachdem $2\lg\beta \lesseqgtr \lg\gamma$. Während man für diesen Fall beim ersten Weg nur die Möglichkeit eines Maximums ins Auge zu fassen hatte, kann also hier entweder ein Maximum oder auch ein Minimum auftreten.

Die Diskussion von Gleichung (33) ergibt, dass der Grenzwert der Lichtdurchlässigkeit bei $y = x + \frac{x-x^2}{k+2x}$ um so näher bei $y = {}^1/_2$ liegen muss, je kleiner k ist, und je näher der Wurzelwert K bei 1 liegt.

Es zeigen dies deutlich die beiden Kurven Figg. 8 und 9, von denen die eine Fig. 8 für $k = 0{\cdot}1$, die andere Fig. 9 für $k = 0{\cdot}001$ gezeichnet wurde, während alle übrigen Grössen gleich gehalten wurden. Ein Grenzwert tritt nach Gleichung (33) nicht mehr auf, wenn $K^2 > \frac{k+2}{k}$ und $K^2 < \frac{k}{k+2}$ wird[1]).

Ein solcher Fall ist in Fig. 10 gezeichnet worden. Man beobachtet

[1]) Denn x kann nicht grösser als 1 und nicht kleiner als 0 werden.

also auch in derartigen Fällen eine Ungleichmässigkeit des Verlaufs immer, wenn die neue Verbindung in genügenden Mengen und mit hinreichend verschiedener Lichtdurchlässigkeit auftritt.

2. Reaktionsschema: $2A + B \rightleftarrows C$.

Die Summe der Anfangskonzentrationen von A und B sei 1.

Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x (Anfangskonz. $= y$).

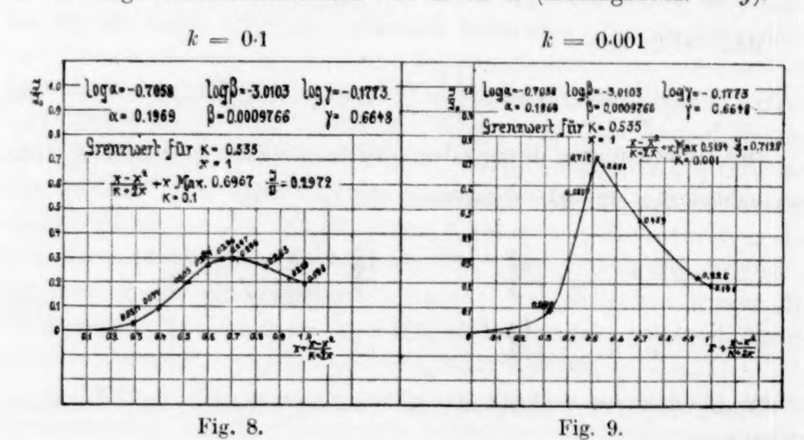


Fig. 8. Fig. 9.

Fig 10. Fig. 11.

Es gelte:
$$\frac{C_A^2 \cdot C_B}{C_C} = k\,.$$

Hieraus folgt:
$$C_A = x; \quad C_B = \frac{k(1-x)}{k+3x^2}; \quad C_C = \frac{x^2 - x^3}{k+3x^2}$$
$$y = x + 2\,\frac{x^2 - x^3}{k+3x^2}\,.$$

Man erhält also:

$$\lg \frac{J}{J_0} = x \lg \alpha + \frac{k(1-x)}{k+3x^2} \lg \beta + \frac{x^2 - x^3}{k+3x^2} \lg \gamma \tag{34}$$

und hieraus durch Differentiation schliesslich:

$$\left.\begin{aligned} 0 = x^4 + x^2 k \frac{2\lg\alpha + \lg\beta - \lg\gamma}{(3\lg\alpha - \lg\gamma)} - 2xk \frac{3\lg\beta - \lg\gamma}{3(3\lg\alpha - \lg\gamma)} \\ + k^2 \frac{\lg\alpha - \lg\beta}{3(3\lg\alpha - \lg\gamma)} \end{aligned}\right\},$$

bzw. wenn man:

$$\frac{3\lg\beta - \lg\gamma}{3\lg\alpha - \lg\gamma} = w$$

setzt:

$$0 = x^4 + x^2 \frac{k}{3}(2+w) - x\frac{k}{3} 2w + \left(\frac{k}{3}\right)^2 (1-w).$$

Diese Gleichung erlaubt eine Diskussion des Vorzeichens und ungefähren Wertes ihrer Wurzeln durch Entwicklung einer Sturmschen Kette. Es zeigt sich dann, dass zwischen $x = 0$ und $x = 1$, d. h. innerhalb des ganzen Bereichs und für $k < 1$ nur unter der Bedingung zwei oder eine positive Wurzeln erscheinen, wenn sich der Wert von w nicht allzuweit vom Werte 1 entfernt; man erhält eine positive Wurzel, d. h. ein Maximum oder ein Minimum, wenn $w > 1$, und zwei positive Wurzeln, d. h. ein Minimum und ein Maximum, wenn $w < 1$ ist. Der Wert der ersten der beiden Wurzeln liegt zwischen $x = 0$ und $x = \frac{k}{3}$, aber immer sehr nahe bei 0, derjenige der zweiten zwischen $\frac{k}{3}$ und 1.

Also auch hier führt der zweite Weg zu ähnlichem Ergebnis wie der erste. Nur kann an Stelle des Maximums wieder ein Minimum treten.

3. Reaktionsschema: $2A + B \rightleftarrows C + D$.

Die Summe der Anfangskonzentration von A und B sei 1.
Die Gleichgewichtskonzentration von A sei x
(Anfangskonzentration $y = x + C_C + 2C_D$).

Es gelte:

$$\frac{C_A \cdot C_B}{C_C} = k \quad \text{und:} \quad \frac{C_A \cdot C_C}{C_D} = R,$$

dann wird:

$$C_A = x; \quad C_B = \frac{kR(1-x)}{kR+2xR+3x^2}; \quad C_C = \frac{R(x-x^2)}{kR+2xR+3x^2} \quad \text{und:}$$

$$C_D = \frac{x^2-x^3}{kR+2xR+3x^2}.$$

Man erhält also:

$$\lg\frac{J}{J_0} = x\lg\alpha + \frac{Rk(1-x).\lg\beta}{kR+2xR+3x^2} + \frac{R(x-x^2).\lg\gamma}{kR+2xR+3x^2} \qquad (35)$$
$$+ \frac{(x^2-x^3)\lg\delta}{kR+2xR+3x^2}.$$

Die erste Ableitung dieser Gleichung ergibt, ausgerechnet und gleich Null gesetzt, schliesslich:

$$0 = x^4 + 4x^3\frac{R}{3} + x^2\frac{R}{3}\cdot\frac{1}{3(3\lg\alpha-\lg\delta)}\{R(4\lg\alpha-2\lg\gamma)$$
$$+3k(2\lg\alpha-\lg\delta+\lg\beta)+(2\lg\delta-3\lg\gamma)\}$$
$$+2x\frac{R}{3}\frac{k}{3(3\lg\alpha-\lg\delta)}\{R(2\lg\alpha-\lg\gamma)+\lg\delta-3\lg\beta\}$$
$$+\frac{R^2k}{3(3\lg\alpha-\lg\delta)}\{k(\lg\alpha-\lg\beta)+\lg\gamma-2\lg\beta\},$$

bzw.:

$$0 = x^4 + 4x^3\frac{R}{3} + x^2\frac{R}{3}\left\{2Rw - 3k\left(\frac{w-z}{2}-1\right)+(3w-2)\right\}$$
$$+2xk\frac{R}{3}\left\{Rw+\frac{3(w-z)}{2}-1\right\}+\frac{R^2}{2}k\left\{k\frac{w-z}{2}-z\right\},$$

worin: $w = \dfrac{2\lg\alpha-\lg\gamma}{3\lg\alpha-\lg\delta}$ und: $z = \dfrac{2\lg\beta-\lg\gamma}{3\lg\alpha-\lg\delta}$

gesetzt worden sind.

Die letzte Gleichung lässt sich nach dem Satz von Descartes diskutieren. Es ergibt sich danach, dass sie höchstens zwei reelle positive Werte haben kann, dass ihr somit höchstens zwei Grenzwerte der Lichtdurchlässigkeit zukommen, ein Maximum und ein Minimum oder umgekehrt. Die beiden Wurzeln treten dann auf, wenn w und z negativ sind ($w-z$ kann dabei $\gtrless 0$ sein), d. h. wenn $2\lg\alpha-\lg\gamma$ und $2\lg\beta-\lg\gamma$ ein anderes Vorzeichen denn $3\lg\alpha-\lg\delta$ besitzen, oder aber, wenn z negativ, $w-z>2$ und $3w<2$ sind. Es wurde dies ermittelt unter der Voraussetzung, dass die Konstanten k und R keine wesentlich grössern Werte denn 1 annehmen. Hieraus ergibt sich im Unterschied vom ersten Weg für diesen Fall die Möglichkeit nicht bloss eines Minimums, gefolgt von einem Maximum, sondern auch diejenige eines Maximums, gefolgt von einem Minimum.

In Fig. 11 haben wir auch zu diesem Fall ein Beispiel gezeichnet; die Werte sind absichtlich so gewählt, dass die Grenzwerte stark hervortreten. Man sieht, dass die Lage der Grenzwerte einen Rückschluss auf die Zusammensetzung der sie bedingenden Molekülarten kaum mehr gestattet.

Schliessen sich an *D* weitere Verbindungen *E*, *F*, *G* usf. an, so geschieht dies in ähnlicher Weise, wie es im Abschnitt III erörtert wurde. Der wesentlichste Unterschied zwischen den aus dem ersten und zweiten Weg bezüglich der Zahl der möglichen Grenzwerte sich ergebenden Folgerungen liegt ja lediglich darin begründet, dass beim ersten Weg die Anfangskonzentration *A* immer grösser wird, während diejenige von *B* immer konstant bleibt, während sie beim zweiten Weg nur bis zum Maximalbetrag $= 1$ ansteigt, während diejenige von *B* und damit auch diejenige der aus ihr gebildeten Verbindungen immer kleiner wird. So muss beim zweiten Weg zum Schluss die Lichtdurchlässigkeit der Lösung unter allen Umständen den Betrag von α annehmen; war sie zuvor kleiner, so muss sie bis zu diesem Betrag wieder ansteigen, eventuell ein Minimum bedingend, war sie grösser, muss sie absteigen, eventuell ein Maximum erzeugend. Im übrigen gilt auch hier, dass die Zahl der Grenzwerte niemals grösser sein kann als die Zahl der neuen entstandenen Molekülarten, und dass die Lage der Grenzwerte nur einen ungefähren Schluss auf die Zusammensetzung der sie veranlassenden Verbindung gestatten kann.

Anhang.

(Bearbeitet mit Leopold Hecht.)

Die Mitteilung von Einzelheiten über Apparatur und Arbeitsweise, welche uns bei der Ermittlung der in Fig. 1 dargestellten Kurven gedient hat, ist an anderer Stelle beabsichtigt[1]; sie ist zum Teil auch schon in der Inauguraldissertation von Leopold Hecht, Danzig 1910, erfolgt; dagegen erscheint es uns hier am Platze, über diejenigen unserer Versuche zu berichten, durch welche wir auf dem zweiten Weg (V) die Richtigkeit der vorstehender Untersuchung zugrunde liegenden Voraussetzung prüften, dass nämlich das Absorptionsspektrum eines chemisch unabhängigen Bestandteils einer Lösung von dem Absorptionsspektrum eines andern ebenso definierten Bestandteils in derselben Lösung unabhängig sei. Wir werden im Anschluss daran auch noch das Ergebnis

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **70**, 49 (1911).

einiger Messungen an solchen Stoffgemischen mitteilen, bei denen die Bildung einer Verbindung entsprechend dem Schema $A + B \rightleftarrows C$ anzunehmen war.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die Lichtdurchlässigkeit der zu untersuchenden Lösungen wurde mit einem Universalspektralapparat, der mit dem Vierordtschen, von Krüss verbesserten Doppelspalt ausgerüstet war, direkt gemessen; der obere vor der Lösung befindliche Spalt wurde auf 100 Trommelteile eingestellt und der untere, vor einem Schulzschen Glaswürfel liegende so lange verengt, bis gleiche Helligkeit im Gesichtsfeld erreicht war.

Bei jeder Versuchsreihe wurden die Ablesungen für mehrere Wellenlängen durchgeführt. Die Lösungen wurden so hergestellt, dass die Summe der Konzentrationen der Einzelstoffe in der Lösung in jeder Versuchsreihe konstant gehalten wurde.

Ergebnis.

1. Zur Prüfung der Unabhängigkeit der Absorptionsspektren zweier voneinander unabhängiger Stoffe verwandten wir einerseits Gemische von:

Kobalt- und Nickelchloridlösungen mit $^1/_1$ und $^1/_{10}$ Normalität, anderseits Gemische einer $^1/_{1000}$-norm. Methylenblau- und einer $^1/_{100}$-norm. Azobenzollösung.

Die Lichtdurchlässigkeit konzentrierter Nickelchlorid- und Kobaltchloridlösungen ändert sich mit der Verdünnung bei allen beobachteten Wellenlängen nicht genau entsprechend dem Beerschen Gesetz, sondern meist stärker; sie folgt ziemlich genau dem Gesetz erst bei so kleinen Konzentrationen, bei denen sich der geringen Lichtabsorption wegen mit unserm Apparat genaue Messungen nicht mehr durchführen liessen. Wir suchten diesem für uns ungünstigen Zustand zu begegnen, indem wir die Lösungen derart mischten, dass wir die Gesamtmolkonzentration $CoCl_2 + NiCl_2$ konstant hielten; also z. B. 1 Vol. $CoCl_2$-Lösung mit 9 Vol. $NiCl_2$-Lösung, 9 Vol. $CoCl_2$-Lösung mit 1 Vol. $NiCl_2$-Lösung mischten. Damit hielten wir auch die Konzentration der Cl'-Ionen, sowie den Dissociationsgrad der Salze ungefähr konstant, sofern man von den ersten Mischungen mit sehr wenig $CoCl_2$, bzw. $NiCl_2$ absieht. Die unter diesen Voraussetzungen gemessenen Werte für die Lichtdurchlässigkeit der Gemische aus beiden Lösungen ergaben Kurven, die mit den nach Gleichung (1) errechneten innerhalb der Versuchsfehler zusammenfielen.

Gemessen wurde die Lichtdurchlässigkeit für die Wellenlängen 5365, 5910, 6035 und 6420 λ.

Wir versuchten in einer zweiten Versuchsreihe, den Dissociations- und Hydratationsgrad beider Salze nun auch noch in der Weise konstant zu halten, dass wir die $^1/_{10}$-norm. Lösungen mit gasförmiger Salzsäure gesättigt zur Verwendung brachten. (Aus $^1/_1$-norm. Lösungen schieden sich die Salze teilweise wieder aus.) Wieder überschritten die Abweichungen der gemessenen Kurven von ihrem theoretisch errechneten Verlauf kaum die Grösse der Beobachtungsfehler.

Gemessen wurde bei den Wellenlängen 5490, 5770, 6085, 6420 und 6875 λ.

In Übereinstimmung mit der Theorie fanden wir auch die Lichtdurchlässigkeit der Methylenblau- (salzsaures Salz)-Azobenzolmischungen bei den Wellenlängen 5245 und 5490 λ.

2. Als Gemische, bei denen die Bildung einer Verbindung entsprechend dem Schema $A + B \rightleftarrows C$ zu erwarten war, und bei denen die Kurven der Lichtdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration A, ungefähr nach Abschnitt V, 1, verlaufen mussten, sofern die Annahme der Bildung einer Verbindung richtig war, untersuchten wir Helianthinsäure mit Amidoazobenzol, dann Methylenblau mit Methylorange und endlich Brom mit Jod in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Die Mischungen aus Helianthinsäure, $C_{14}H_{14}N_3.SO_3H$, mit Amidoazobenzol, $C_{12}H_9.NH_2$, zeigten schwach ausgebildete Maxima der Lichtdurchlässigkeit für 6085 und 6420 λ und „Diskontinuität" für 5910 und 6875 λ.

Die ausgezeichneten Punkte lagen durchweg nahe bei 0·5 der Anfangskonzentration von A.

Die Gemische aus Methylorange, $C_{14}H_{14}N_3.SO_3Na$, und Methylenblau, $C_{16}H_{17}N_3S.HCl + 3H_2O$, wiesen in der Nähe von 0·5 A gleichfalls abgerundete Ecken auf; sie wurden bestimmt für 5245, 5365, 5630, 5770 und 7450 λ.

Leider wurde die Genauigkeit der letzterwähnten Beobachtungen durch die teilweise Unbeständigkeit der Lösungen etwas beeinträchtigt.

Die Änderung der Lichtdurchlässigkeit reiner Jod- und Bromlösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit der Verdünnung entspricht nicht genau den Forderungen des Beerschen Gesetzes. Die geringe Lichtdurchlässigkeit der Jodlösung nötigte zur Verwendung sehr verdünnter Lösungen. Wir verwandten beide Lösungen $^1/_{20}$-norm. und fanden in dieser Verdünnung nur teilweise (7450 λ), und dann so geringe Abweichungen vom Verlauf der rein logarithmischen Kurven,

dass ein sicherer Schluss auf die Bildung einer *J—Br*-Verbindung nicht mehr möglich war.

Zusammenfassung.

1. Fügt man zu einer immer gleichen Schwefelstickstoffmenge in flüssigem Ammoniak steigende Mengen Schwefelwasserstoff, so ändert sich die Lichtdurchlässigkeit dieser Lösung für eine bestimmte Wellenlänge mit der Schwefelwasserstoffmenge der Art, dass eine Reihe von Minima und Maxima der Lichtdurchlässigkeit zur Ausbildung kommen (Fig. 1).

2. Diese Minima und Maxima finden eine einwandfreie Erklärung in der Annahme, dass sie durch das Auftreten immer neuer Molekülarten bedingt sind; denn es lässt sich, vom Beerschen Gesetz ausgehend, zeigen, dass solche Minima und Maxima immer auftreten müssen, wenn zwei gefärbte (oder ein gefärbter und ein ungefärbter) Stoffe sich zu neuen Molekülarten in einer Reihe von Folgereaktionen umsetzen, sofern bestimmte Beziehungen zwischen den Lichtdurchlässigkeiten der Einzelstoffe und den Gleichgewichtskonstanten der Einzelreaktionen vorliegen; aus der Lage dieser Minima und Maxima lassen sich auch Rückschlüsse auf die ungefähre Zusammensetzung der sie bedingenden Molekülarten ziehen, sofern diese kräftig entwickelt sind, und die Gleichgewichtskonstanten klein sind.

3. Die rechnerische Behandlung der Lichtdurchlässigkeit derartiger Gemische mehrerer gefärbter Stoffe geschah unter Benutzung der beiden folgenden Wege:

a) Es wurde die Anfangskonzentration des einen der beiden Ausgangsstoffe als konstant, diejenige des zweiten als variabel angenommen (Abschnitt I—III).

b) Es wurde die Summe der Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe als konstant gleich 1 und jede der Einzelkonzentrationen innerhalb 0—1 als variabel angenommen (Abschnitt V).

4. Für das Reaktionsschema $nA + B \rightleftarrows C$ ergab sich so:

a) bei Benutzung des ersten Weges, dass nur ein Maximum oder ein Minimum gefolgt von einem Maximum zur Ausbildung kommen kann. Das Minimum liegt, sofern das zu ihm gehörige Maximum einigermassen kräftig entwickelt ist, so nahe bei 0, dass es sich der Beobachtung meist entziehen wird;

b) bei Benutzung des zweiten Weges, dass ein Maximum oder ein Minimum gefolgt von einem Maximum oder auch ein Minimum allein zur Ausbildung kommen kann. Das mit dem Maximum zusammen auftretende Minimum liegt, ebenso wie das oben erwähnte, nahe bei

Null; das für sich allein auftretende Minimum entspricht nach Lage und Bedeutung dem für sich allein auftretenden Maximum.

5. Bei der doppelten Umsetzung nach dem Schema:

$$ab + bd \rightleftarrows ac + bd$$

führt der erste Weg höchstens zu einem Maximum.

6. Bei den gekoppelten Reaktionen:

$$nA + B \rightleftarrows C \quad \text{mit} \quad nA + C \rightleftarrows D$$

führt der erste Weg zu einem Minimum gefolgt von einem Maximum oder zu einem Maximum allein oder zu einem Minimum, das dem unter 4a erwähnten entspricht, gefolgt von einem Maximum.

Der zweite Weg liefert neben den genannten Grenzwerten eventuell auch ein Maximum gefolgt von einem Minimum.

7. Entstehen aus beiden Stoffen, A und B, noch mehr neue Molekülarten denn zwei, so gilt ganz allgemein für beide Wege, dass die Zahl der möglichen Grenzwerte die Zahl der neuen Molekülarten nicht überschreiten kann, dass die Zahl der Grenzwerte somit auch die Mindestzahl der neuen Molekülarten angibt. Die Lage dieser Grenzwerte erlaubt nur einen ungefähren Rückschluss auf die Zusammensetzung der neuen Molekülarten.

8. Ist die Lichtdurchlässigkeit des einen der beiden miteinander in Reaktion tretenden Stoffe gleich 1, so zeigt sich bei den Reaktionen $nA + B \rightleftarrows C$ überhaupt kein Grenzwert, und für die gekoppelten Reaktionen fällt das nahe bei $y = 0$ liegende Minimum weg; für die weitere Verbindung gekoppelter Reaktionen untereinander gilt dasselbe, wie das unter 7. Ausgeführte.

9. Im Anhang wird noch über Messungen von Lichtdurchlässigkeiten an Gemischen von Lösungen von

a) Kobalt- und Nickelchlorid,
b) Methylenblau und Azobenzol,
c) Helianthin und Azobenzol,
d) Methylorange und Methylenblau,
e) Brom und Jod

berichtet.

a und b ergaben der Theorie entsprechende Kurven.

c und d führten zu Kurven mit *einem* Maximum oder *einem* Minimum, entsprechend der Voraussetzung, dass sie in doppelter Umsetzung reagierten.

e lieferte Kurven, aus denen ein Hinweis auf die Bildung grösserer Mengen einer Verbindung aus beiden Stoffen in der angewendeten grossen Verdünnung nicht zu entnehmen war.

Bemerkungen zu einer Arbeit von G. C. Schmidt: „Über Adsorption von Lösungen"[1].

Von

R. Marc.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 12. 10.)

Vor kurzem habe ich in einer Arbeit: „Über die Adsorption an Kristallen"[2], in dieser Zeitschrift die Tatsache mitgeteilt, dass die Kristalle in allen Fällen Farbstoffe nach der bekannten Adsorptionsformel von Freundlich[3]) adsorbierten. Aber nur bis zu einer bestimmten obern Grenze, oberhalb deren die adsorbierte Menge von der in Lösung befindlichen Menge vollständig (wenigstens innerhalb der Fehlergrenzen der Methode) unabhängig blieb. Diese Grenze wurde als Sättigungsgrenze bezeichnet. Ich sprach die Vermutung aus, dass die Sättigungsgrenze für alle auch nicht kristallinischen Adsorbenzien existieren dürfte.

Wenige Tage, nachdem vorstehend erwähnte Abhandlung in Druck gegeben war, erschien die oben bezeichnete interessante Studie von G. C. Schmidt.

Schmidt stellt ganz in Übereinstimmung mit meiner Vermutung fest, dass es eine obere Grenze der Adsorptionsfähigkeit auch bei der Adsorption zahlreicher Stoffe an Kohle gibt.

Er nimmt an, dass diese Grenze in kontinuierlicher Kurve erreicht wird. Einem solchen Maximum trägt aber die Freundlichsche Adsorptionsformel nicht Rechnung. Auf Grund einer theoretischen Betrachtung über das Wesen des Adsorptionsvorgangs gelangt nun Schmidt zu einer andern Formel, die den Verlauf der von ihm gemessenen Adsorptionsisothermen befriedigend wiedergibt und auch die Adsorptionsgrenze zum Ausdruck bringt.

Während nun aber gegen die Resultate der äusserst sorgfältig ausgeführten Versuche füglich nichts eingewendet werden kann, so scheint

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 689 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911).
[3]) Kapillarchemie S. 149.

die theoretische Auffassung Bedenken unterworfen zu sein, und die auf derselben begründete Formel, so gut sie die Versuche des Verfassers wiedergibt, dürfte keine universelle Anwendbarkeit auf Adsorptionsvorgänge besitzen und die tatsächlichen Verhältnisse nicht richtig zum Ausdruck bringen.

Beginnen wir zunächst mit der theoretischen Anschauung, die auf den ersten Blick viel Bestechendes bietet.

Schmidt stellt sich vor, dass von der Oberfläche des adsorbierenden Stoffes Kräfte ausgehen, die Stoff aus der Lösung anziehen. Ist die Oberfläche mit der ersten Lage von Molekülen des adsorbierten Stoffes bedeckt, so wird diese Kraft geringer geworden sein, und schliesslich wird sie, wenn die Lage des adsorbierten Stoffes genügend dick geworden ist, Null sein; von diesem Augenblick wird keine weitere Adsorption mehr stattfinden. Dieser Theorie soll seine Gleichung:

$$\ln \frac{S}{S-x} - Bx = Cc$$

Rechnung tragen. Hierin sind B und C Konstanten, S die an einer gegebenen Oberfläche maximal adsorbierbare Menge, x die jeweils adsorbierte, c die noch in der Lösung befindliche Menge.

Gegen diese Auffassung kann nun folgendes eingewendet werden: Das Adsorptionsgleichgewicht müsste danach als ein Gleichgewicht zwischen zwei Kräften aufgefasst werden: der adsorbierenden Kraft einerseits und der Lösungstension, d. i. aber einer dem osmotischen Druck reziproken Kraft andererseits. Nun kann durch zunehmende Inanspruchnahme der adsorbierenden Kraft die Wirkung derselben verringert, sicherlich aber niemals gleich Null werden. Da aber gleichzeitig mit wachsender Konzentration der Lösung die Lösungstension abnimmt, d. h. die Inanspruchnahme, die die Kraft durch jedes einzelne adsorbierte Molekül erfährt, so kann mithin nach dieser Theorie niemals der Punkt eintreten, wo die adsorbierte Menge von der Menge in der Lösung vollständig unabhängig ist. Bei einer unendlichen Konzentration der Lösung muss auch die adsorbierte Menge unendlich werden. Allerdings wird sich die Adsorptionsisotherme stark gegen die c-Achse krümmen und wohl auch über kurz oder lang einen Wert erreichen, wo die Änderung des x-Wertes (adsorbierte Menge) für eine sehr grosse Änderung des c-Wertes (Konzentration in der Lösung) weit hinter der Genauigkeit der Messung zurückbleibt, aber der Wert S der Formel von Schmidt verliert durch diese Überlegung die Bedeutung einer natürlichen Konstante, sie wird einfach derjenige Wert von x, bei

welchem eine grosse Änderung des c-Wertes nur noch messbare Änderungen von x bedingt.

Aus der von Schmidt gegebenen theoretischen Erklärung lässt sich also ein Sättigungswert keineswegs voraussehen, und der von ihm gegebene Wert von S braucht in keinerlei Zusammenhang mit dem übrigen Verlauf der Kurve zu stehen.

Nun könnte man aber umgekehrt argumentieren: Der Umstand, dass der experimentell bestimmte Wert von S in die Formel von Schmidt eingesetzt nach passender Wahl der Konstante B die Bedingungen erfüllt, dass nämlich C konstant wird, deutet darauf hin, dass der Wert S mit dem übrigen Verlauf der Kurve in ursächlichem

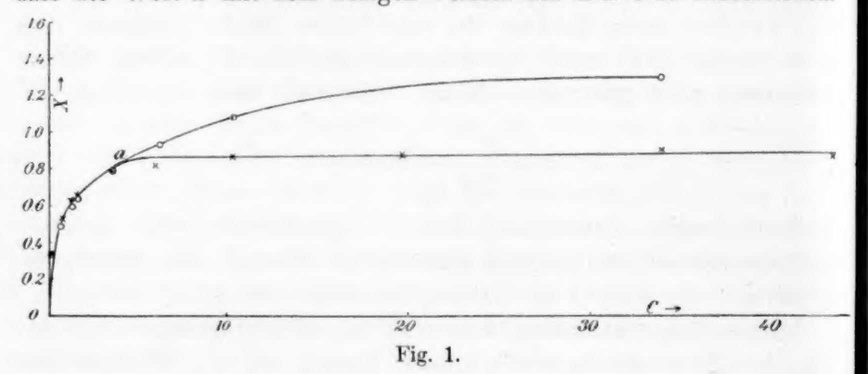


Fig. 1.

Zusammenhang steht, d. h. dass tatsächlich die Kurve sich kontinuierlich diesem Werte nähert.

Dies ist nun aber keineswegs richtig, wie folgende Überlegung zeigt:

Auch die nach der Freundlichschen Formel berechnete Kurve krümmt sich stark gegen die c-Achse und erreicht gleichfalls einen Wert, wo grossen Änderungen von c nur noch unmessbare Änderungen von x entsprechen. Dieser Punkt nun liegt bei den von Schmidt untersuchten Fällen gar nicht so sehr viel höher als der experimentell ermittelte Wert von S. In Fig. 1 ist durch Kreuze die Adsorptionsisotherme angedeutet, wie sie aus den Messungen von Schmidt (Tabelle 8, S. 718) hervorgeht, durch Kreise die nach der Formel von Freundlich berechnete[1]). Wir sehen, dass bis zum Punkte A die Kurven zusammenlaufen, dass von da ab die gemessene Kurve nur

[1]) Der Berechnung liegen die Werte $k = 0{\cdot}544$ und $\frac{1}{n} = 0{\cdot}295$ zugrunde. Die Übereinstimmung wäre noch besser, wenn nicht bei der Bestimmung des k-Wertes der Punkt a mit berücksichtigt worden wäre, der sich auch nach der Formel von Schmidt als zu tief bestimmt erweist.

noch wenig ansteigt und sodann praktisch parallel zur c-Achse verläuft, während dieser Punkt bei der berechneten Kurve erst wesentlich höher erreicht wird. Schmidt setzt $S = 0{\cdot}88$. Für die berechnete Kurve könnte man mit gleichem Recht ein $S = 1{\cdot}3$ setzen. Nun hat aber ein Unterschied von dieser Grösse im S-Werte bei passender Wahl der Konstante B auf die Güte der Konstante C keinen wesentlichen Einfluss, wie folgende, auf Tabelle 10, S. 719, der Arbeit von Schmidt bezogene Berechnung zeigt:

Tafel 1.

	C[1]		C
für	$S = 1{\cdot}36$	für	$S = 2{\cdot}0$
	$B = 0{\cdot}3275$		$B = 0{\cdot}2254$
	0·11[2]		0·030
	0·17[3]		0·054
	0·16		0·054
	0·12		0·042
	0·12		0·042
	0·12		0·038
	0·13		0·039
	0·13		0·036
Mittel	0·13		0·042

Man sieht, dass für die willkürlich gewählte Konstante $S = 2$ und bei passender Wahl der empirisch zu bestimmenden Konstante B die Übereinstimmung der C-Werte nicht minder gut ist als bei dem von Schmidt benutzten Werte von S.

Wenn also die Adsorptionsisotherme bis zur Grenze der Messungsgenauigkeit der Freundlichschen Formel gehorchte, so würde sie ebenfalls durch die Formel von Schmidt ausgedrückt werden.

Diese Formel bringt eben das vorzeitige Abklingen der Kurve nur dadurch zum Ausdruck, dass sie willkürlich den Wert von S entsprechend niedrig festsetzt. Dadurch verliert sie aber alles aprioristisch Zwingende, und es fragt sich daher, besitzt sie sonst noch irgendwelche Vorteile gegenüber der Formel von Freundlich? Dies ist nicht der Fall; die Formel von Freundlich gibt die Messungen Schmidts bis zur Sättigungsgrenze mit derselben Genauigkeit wieder, wie nebenstehende Zusammenstellung zeigt (Tafel 2).

[1]) Der erste Wert ist bei beiden Berechnungen fortgelassen, da derselbe bei Anwendung fünfstelliger Logarithmen sich nicht zu 0·12, wie Schmidt angibt, sondern zu — 0·3 berechnet. Den Wert 0·12 kann man jedoch bei Anwendung vierstelliger Logarithmen herausrechnen!

[2]) Schmidt berechnet irrtümlicherweise 0·12.

[3]) Schmidt berechnet irrtümlicherweise 0·16.

Tafel 2.

Tabelle 8.
(S. 718)

$k (1/n = 0{\cdot}295)$	C
0·558	0·142
0·571	0·146
0·595	0·152
0·586	0·153
0·576	0·150
0·547	0·159
0·488	0·116

Tabelle 9.
(S. 719)

$k (1/n = 0{\cdot}316)$	C
—	0·073
—	0·073
1·12	0·070
1·16	0·070
1·16	0·066
1·17	0·069
1·04	0·070
1·07	—

Tabelle 10.
(S. 719)

$k (1/n = 0{\cdot}324)$	C
0·654	0·11
0·780	0·17
0·780	0·16
0·767	0·12
0·776	0·12
0·783	0·12
0·808	0·13
0·790	0·13

Tabelle 1.
(S. 699)

$k (1/n = 0{\cdot}2675)$	$C (B = 0{\cdot}287,\ S = 1{\cdot}77)$[1]
0·671	0·016
0·657	0·015
0·674	0·017
0·679	0·018
0·679	0·018
0·674	0·020
0·672	0·024
0·669	—

In diesen Tabellen ist k die aus der Formel von Freundlich $k = \frac{c^{1/n}}{x}$, C die aus der Formel von Schmidt berechnete Konstante. Die neue Formel trägt also dem Maximum der Adsorption nur dadurch Rechnung, dass sie eine entsprechend gewählte Konstante in die Gleichung einführt, sie gibt im übrigen die Versuchsresultate nicht besser wieder als die ältere Formel von Freundlich, hat gegenüber dieser den Nachteil einer grössern Zahl von Konstanten und bringt ausserdem die Abhängigkeit von der angewandten Menge Adsorbens nicht zum Ausdruck. Der Wert der Gleichung wird aber völlig illusorisch durch den Umstand, dass dieselbe nur unter gewissen Umständen den tatsächlichen Verlauf richtig wiederzugeben vermag. In allen von Schmidt zur Prüfung seiner Formel herangezogenen Fällen hat x einen recht beträchtlichen Wert, d. h. die Adsorption ist recht bedeutend. Die Krümmung der xc-Kurve, d. i. also eine Funktion des Exponenten $\frac{1}{n}$ der Freundlichschen Formel ist in allen Fällen ziemlich stark und fast identisch. $\frac{1}{n}$ wurde in den vier berechneten Fällen zu 0·295, 0·316,

[1]) Werte von mir berechnet.

0·324, 0·267 gefunden. Es war nun im voraus zu erwarten, dass bei kleinen Werten von x, d. i. bei relativ geringer Adsorptionsfähigkeit und bei hohen Werten von $\frac{1}{n}$, also bei relativ wenig gekrümmten xc-Kurven die Schmidtsche Formel versagen dürfte.

Als bestes Beispiel für diesen Fall möchte ich nun die von mir untersuchte Adsorption von Ponceaurot an Baryumsulfat anführen. Die Adsorptionsisotherme wird durch die Freundlichsche Formel gut wiedergegeben, der Exponent der letztern ist jedoch praktisch = 1. Trotzdem besitzt auch dieser Vorgang einen ganz scharfen Endwert, oberhalb dessen die adsorbierte Menge von der in der Lösung befindlichen unabhängig wird. Zur Übersicht sind hier die Werte der Adsorptionsmessungen, sowie die nach der Formel von Freundlich und nach der Methode von Schmidt berechneten Konstanten zusammengestellt.

Tafel 3.

c	x	c	x	$k\,(1/n = 1)$	$C\,(B = 23{\cdot}57)$
0·041	0·049	0·008	0·042	5·25	— 29·6
0·041	0·049	0·0067	0·0333	4·97	— 49·7
0·034	0·046	0·0043	0·0257	5·98	— 68·8
0·033	0·047	0·0033	0·0207	6·27	— 78·2
0·032	0·058	0·0025	0·0155	6·34	— 85·6
0·019	0·051	0·0024	0·0126	5·25	— 70·5
0·019	0·049	0·0013	0·0062	4·77	— 70·5
0·018	0·052			Mittel 5·70	
0·014	0·046				
	$S = 0{\cdot}051$				

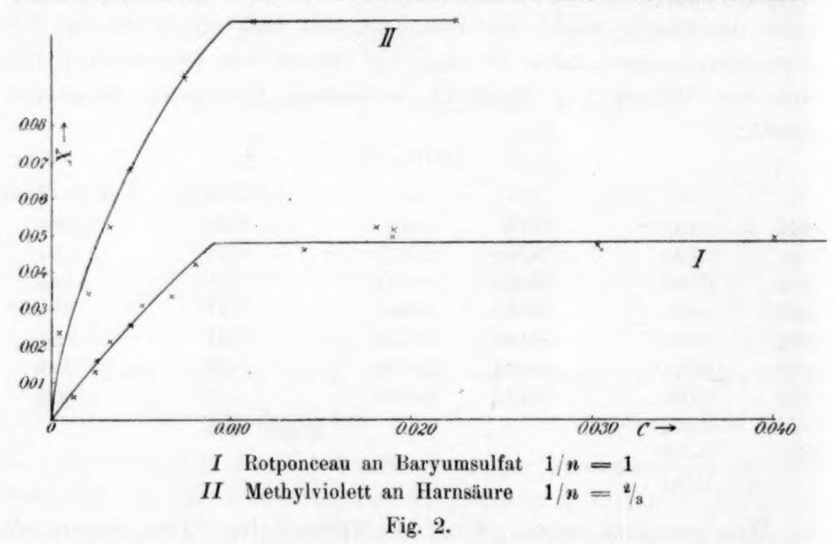
Wie leicht zu sehen, wird der Verlauf der Kurve durch die Formel $x = kc^{1/n}$ befriedigend, durch die Schmidtsche Formel aber gar nicht wiedergegeben.

Gerade diese Messung lehrt uns nun aber auch, wo der Irrtum in den Voraussetzungen Schmidts zu suchen ist.

Schmidt nimmt an, dass das Maximum der Adsorption in kontinuierlichem Kurvenzuge erreicht wird, und die von ihm untersuchten Fälle mit niedrigen Werten von $\frac{1}{n}$, die also an und für sich stark gekrümmte cx-Kurven besitzen, lassen diese Vermutung durchaus erklärlich erscheinen (vgl. Fig. 1). Die Fälle mit hohem $\frac{1}{n}$ lehren uns aber, dass das Maximum der Adsorption diskontinuierlich erreicht wird (vgl. Fig. 2). Dass aber auch bei niedrigem $\frac{1}{n}$ die Kurve tatsächlich

diskontinuierlich ist, sehen wir ein, wenn wir statt der cx-Kurven die $\frac{\log c}{\log x}$-Kurven konstruieren. Der Übergang von dem geraden ansteigenden Teil zu dem geraden wagerechten Teil erfolgt in scharfem Knick; Abweichungen liegen vollständig im Bereich der Fehlergrenzen (vgl. Fig. 3).

Die experimentellen Befunde Schmidts sowohl als auch die meinigen ergeben daher in vollster Übereinstimmung das Resultat, dass eine wohldefinierte Grenze der Adsorbierbarkeit, eine Sättigungsgrenze existiert, und dass diese Grenze diskontinuierlich von der Adsorptionsisotherme erreicht wird. Die Isotherme wird durch die Freundlich-



I Rotponceau an Baryumsulfat $1/n = 1$
II Methylviolett an Harnsäure $1/n = {}^2/_3$

Fig. 2.

sche Gleichung gut dargestellt. Ob es möglich ist, für diese Tatsache eine mechanistische Erklärung zu geben, mag dahingestellt bleiben. Vorläufig handelt es sich jedenfalls um ein experimentell festgestelltes Charakteristikum der „Adsorptionsverbindung".

Ich habe in Fig. 4 der Übersichtlichkeit halber das Verhalten chemischer Verbindungen, Lösungen und „Adsorptionsverbindungen" schematisch dargestellt.

Die Linie $OABF$ entspricht dem Verhalten einer chemischen Verbindung, z. B. eines Hydrates in einer Wasserdampfatmosphäre. Auf der Ordinate ist der Wassergehalt der Verbindung, auf der Abszisse die Konzentration des Wasserdampfes aufgetragen zu denken. Bis zu dem Dampfdruck, der durch den Punkt A bezeichnet ist, findet keine Wasseraufnahme statt, von da ab bei konstantem Druck Wasseraufnahme bis zur vollständigen

Bildung der Verbindung (B). Und von da ab Unabhängigkeit des Wassergehaltes der Verbindung von dem Dampfdruck der Umgebung.

Das Charakteristikum für das Verhalten einer Lösung ist eine

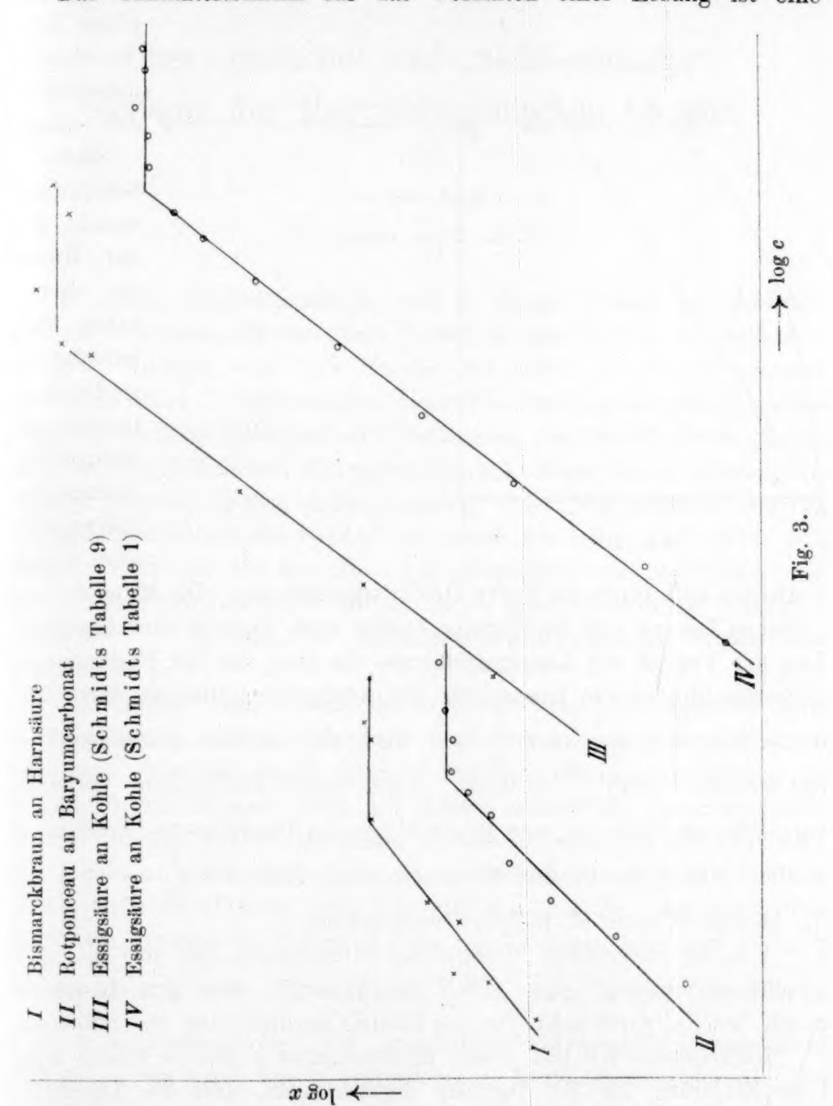


Fig. 3.

gerade durch den Nullpunkt gehende Linie ohne Ende. Die Linie *OD* stelle z. B. die Löslichkeit von Wasser in Äther in Abhängigkeit von der Konzentration des Wasserdampfes dar.

Die Kurve der „Adsorptionsverbindung“ hat mit der der Lösung

gemein, dass sie durch den Nullpunkt geht, dass also einer unendlich kleinen Konzentration des adsorbierbaren Stoffes in der Umgebung eine unendlich kleine Konzentration desselben in der adsorbierten Schicht entspricht. Mit der Kurve der chemischen Verbindung hat sie die obere Grenze gemein, die diskontinuierlich erreicht wird. Dieses

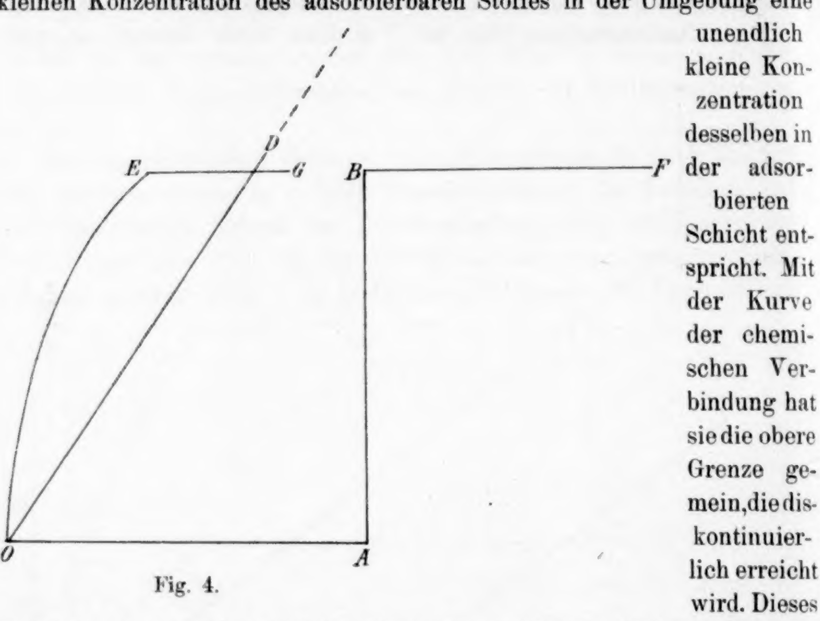


Fig. 4.

Verhalten soll durch die Kurve *OEG* dargestellt sein. Die Mittelstellung zwischen Lösung und Verbindung kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass der Verlauf der Lösungsisotherme die eine, der der Verbindungsisotherme die andere Grenze für die Adsorptionsisotherme darstellen; der erstern folgt sie, wenn $\frac{1}{n} = 1$ wird, ein mehrfach realisierter Fall, der letztern, wenn $\frac{1}{n} = 0$ ist. Auch dieser Fall scheint bisweilen vorzukommen, doch ist man hier naturgemäss Täuschungen leicht unterworfen. Dass die in der Mitte stehenden Fälle für $\frac{1}{n} = 0{\cdot}3 - 0{\cdot}6$ die häufigsten sind, ist nicht zu verwundern.

Von der chemischen Verbindung unterscheidet sich also die „Adsorptionsverbindung" stets durch die Tatsache, dass ihre Isotherme durch den Nullpunkt geht, von der Lösung dadurch, dass sie endlich ist.

Naturgemäss soll mit diesen Erläuterungen nicht die einzig mögliche Erklärung für die Tatsache gegeben sein, dass die Adsorption eine Sättigungsgrenze besitzt, die diskontinuierlich erreicht wird. Vielmehr glaube ich, dass auch noch andere plausible Erklärungen gegeben werden können. Mir erscheint sie zurzeit die am wenigsten gezwungene.

Jena, den 5. Dezember 1910.

Über „einfache" und „nicht-einfache" Systeme der thermodynamischen Chemie.

Von

J. J. van Laar.

(Eingegangen am 2. 12. 10.)

1. Neben der allgemeinen und in ihrem Wesen so einfachen Methode des thermodynamischen Potentials von Gibbs — auch von Planck, Duhem, van der Waals und vielen andern mit grossem Erfolge in ihren Untersuchungen benutzt — tauchen wiederholt andere thermodynamische Methoden zur Bestimmung der verschiedenen chemischen und physikalischen Gleichgewichte auf. Diese neuen thermodynamischen Systeme heissen dann „einfacher" oder „viel einfacher" als das fundamentale Gibbssche System. So haben wir schon das System von Lewis erlebt mit den Begriffen der „Fugazität" und „Aktivität", und jetzt erleben wir nochmals ein neues — selbstverständlich wiederum „einfaches" — System, das einfache thermodynamische System von Washburn[1]).

Ich möchte diese verschiedenen infra-Gibbsschen Systeme gern in Ruhe lassen, um so mehr, als ihre Autoren selber nachdrücklich behaupten, dass die neuen Systeme mit dem Gibbsschen System im Grunde identisch sind. Denn alle stützen sich auf die Thermodynamik, speziell auf den zweiten Hauptsatz — und ob man nun mit Clausius und Horstmann die „Entropie" s als bestimmende Funktion benutzt, oder mit Helmholtz die „freie Energie" $\psi = \varepsilon - Ts$, oder mit Gibbs das thermodynamische Potential $\zeta = \varepsilon - Ts + pv$, oder mit Planck die Funktion $\varphi = -\frac{\zeta}{T} = s - \frac{\varepsilon + pv}{T}$, oder endlich mit Washburn u. a. „Carnotsche" oder „modifizierte" Carnotsche Kreisprozesse benutzt — die nach diesen verschiedenen Methoden hergeleiteten Be-

[1]) Siehe Edward W. Washburn: A simple system of Thermodynamic Chemistry, based upon a modification of the method of Carnot [Journ. Amer. Chem. Soc. 32 [4], 467—502 (1910)]; „The fundamental law for a general Theory of Solutions [ebenda [5] 653—670 (1910)]. Übersetzt in der Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 385—427 und 537—561 (1910).

ziehungen und Resultate müssen selbstverständlich vollkommen identisch sein.

Dennoch ist hier zu unterscheiden, und die Entwicklungsgeschichte der chemischen Thermodynamik hat diese Unterscheidung herbeigeführt. Die Carnotschen Kreisprozesse bleiben immerhin sehr nützlich zur einfachen Herleitung vieler elementaren thermodynamischen Beziehungen, und haben Clausius, zu seiner gewaltigen Generalisation, nämlich die des Entropiebegriffs, geführt — aber es gehört die Methode der Kreisprozesse doch jetzt gewissermassen zur Geschichte — und zwar zur Urgeschichte der Thermodynamik.

Und nun heisst es, die Dinge auf den Kopf stellen, wenn man wiederum zu diesen (modifizierten oder nicht-modifizierten) Kreisprozessen zurückkehren will, nachdem fast ein Jahrhundert fortwährender Entwicklung darüber hingegangen ist.

Hauptsächlich war es die Aufstellung des schon genannten Entropiebegriffs durch Clausius und seine molekulartheoretische Begründung durch Boltzmann, welche um die Mitte und gegen Ende des 19. Jahrhunderts die nächste grosse Entwicklungsstufe bedingte. Und dieser Entropiebegriff ist der Fundamentalbegriff der physikalischen und chemischen Thermodynamik geblieben, worüber wir noch nicht hinausgekommen sind. Denn alle möglichen chemischen Gleichgewichte sind durch den „Entropiesatz" bedingt: dass nämlich Gleichgewicht eingetreten ist, sobald unter gewissen Voraussetzungen die Entropie ein Maximum erreicht hat.

Dass dennoch später andere Funktionen angegeben sind, welche alle mit der Entropie in engem Zusammenhang stehen, das ist nur Zweckmässigkeitssache gewesen und hat keinerlei Änderung von prinzipieller Art gebracht. So war die reine Entropiefunktion s, welche Horstmann mit gewissem Erfolge zur Bestimmung von Dissociationsgleichgewichten benutzte, für die Weiterführung der chemischen Thermodynamik darum weniger geeignet, weil Energie und Volumen konstant gedacht werden müssen für die Bestimmung des Maximalwertes der Entropie, während doch gerade die Energie fast immer bei einer Umwandlung sich ändert. Und darum gab Helmholtz eine „zweckmässigere" Funktion an, die obengenannte „freie Energie", wo Temperatur und Volumen konstant gedacht werden sollen für die Bestimmung jetzt des Minimalwertes dieser Funktion.

Und eine noch zweckmässigere Funktion gab uns Gibbs, indem bei der Bestimmung des Minimalwertes des „thermodynamischen Potentials" Temperatur und Druck konstant gedacht werden müssen.

(Die Plancksche Funktion ist mit der Gibbsschen im Grunde identisch — besitzt über diese einige Vorteile, aber hat auch einige Nachteile.)

Das ist bekanntlich in rohen Umrissen die Geschichte der Sache. Und darin liegt zu gleicher Zeit die Rechtfertigung des thermodynamischen Potentials (oder der freien Energie), und auch die Beantwortung der Frage, warum wir nicht zu den pastoralen Urstadien der Carnotschen Kreisprozesse u. dgl. zurückkehren wollen. Denn dieses Unschuldsstadium der Thermodynamik in ihren zärtlichen Kindheitsjahren ist durch ein Jahrhundert Entwicklungsgeschichte in gewissem Sinne überwunden.

2. Mit dem Gesagten will ich selbstverständlich nichts Übles sagen von andern Systemen als das Gibbs-Planck-Helmholtzsche; denn wie Washburn u. a. sehr richtig bemerken, sind alle Systeme gut — wenn man nur ohne Fehler arbeitet. Aber darum handelt es sich nicht. Wir arbeiten gern so zweckmässig und so schnell wie möglich, und dann müssen wir auch die zweckmässigste Methode benutzen, d. h. die des thermodynamischen Potentials. Und nun hat es keinen Sinn, zu behaupten, dass — weil diese Methode uns nicht geläufig ist und andere Methoden vielleicht geläufiger — die genannte Methode diesen andern nachsteht! Dann muss man sich diese Methode nur geläufig machen. Und ich bin fest überzeugt, dass dieses den meisten Chemikern nicht schwer fallen wird. Aber unbekannt macht ungeliebt!

Wenn Washburn also von einer „einfachen" Methode, im Gegensatz zu der Gibbsschen, redet, so beruht das meines Erachtens auf einem Irrtum; und da die neue Methode notwendig zu neuen Enttäuschungen führen muss und überdies nur verwirrend wirken kann, so fühle ich mich gedrungen, auf diese Verhältnisse mit Nachdruck hinzuweisen.

Dass die Methode des thermodynamischen Potentials in vielen Fällen zu solchen komplizierten Rechnungen und Formeln führt, wie Washburn auf S. 545 (ich zitiere aus der Übersetzung in der Zeitschr. f. physik. Chemie) dieser Methode vorwirft (sagt er doch: „Man braucht nur einen flüchtigen Blick auf einige der van Laarschen Abhandlungen, insbesondere die frühern zu werfen, um usw."), das liegt doch wahrlich nicht an der Methode, sondern an der Kompliziertheit der Probleme, welche ich u. a. oft behandelt haben! Manchmal habe ich gezeigt (siehe u. a. die Sechs Vorträge), dass bei verschiedenen Problemen die Methode des thermodynamischen Potentials gleich schnell und viel sicherer als andere Methoden zum Ziele führt.

Ja, wenn von Anfang an nur **ideale** Lösungen betrachtet werden, wie dies von Washburn in seiner zweiten Abhandlung getan wird — beim Gebrauch der verschiedenen Formeln in seiner Abhandlung soll dieses niemals vergessen werden — dann ist es gewiss sehr leicht, einfache Rechnungen und einfache Formeln zu erhalten. Aber das haben alsdann alle Methoden gemeinsam, und nicht allein die „einfache" von Washburn.

Wenn man jedoch von Anfang an den ganz allgemeinen Fall betrachtet, dass die Lösungen nicht ideal sind, dass vielmehr die Komponenten sich gegenseitig beeinflussen — und das ist doch der am meisten vorkommende Fall —, dann arbeitet man viel schneller mit dem thermodynamischen Potential und erzielt eine weit grössere Genauigkeit als mit andern Methoden, da man jetzt für die Entropie, die Energie usw. nur die Ausdrücke einzusetzen hat, welche (mit Hilfe einer Zustandsgleichung) sofort aufgestellt werden können. In dieser Weise habe ich z. B. die verwickelten Probleme der Erstarrungskurven bei Mischkristallen, der Association, der Verbindungen, und jetzt auch des festen Zustandes[1]), mit einer relativen Sicherheit und Leichtigkeit behandeln können, welche den andern Methoden alsdann abgeht.

In ähnlicher Weise kann man z. B. mit der bekannten einfachen Fourierschen Differentialgleichung zweiter Ordnung alle Probleme der Wärmeleitung behandeln, die einfachsten und die kompliziertesten. Wird nun auch dieser einfachen Differentialgleichung vorgeworfen, dass die Rechnungen oft von der höchsten Kompliziertheit werden: „Man braucht nur einen flüchtigen Blick auf die Seiten des berühmten Fourierschen Hauptwerks zu werfen, um usw."! Aber wiederum: das liegt nicht an der Methode, welche äusserst einfach ist, sondern an der Art der zu lösenden Probleme. Speziell wird die Lösung dieser Probleme oft so kolossal erschwert durch die Einführung der Grenzbedingungen und die Integration der entstandenen partiellen Differentialgleichungen, wobei sofort Besselsche und noch höhere Funktionen auftreten. Gibt es nun auch hier fortwährend Apostel, welche mit „einfachern" Methoden angetragen kommen, um diese schwierigen Probleme einfacher zu lösen?

3. Nur die ganz elementaren Probleme können oft durch elementare

---

[1]) Bald hoffe ich, in der Zeitschr. f. physik. Chemie eine kurze Übersicht der hauptsächlichsten Resultate meiner Untersuchungen über diesen Zustand zu veröffentlichen. Siehe Versl. K. Akad. v. W. Amsterdam 11. März, 6. Mai, 9. Juni und 13. Juli 1909 (auch Arch Néerl. [2] **15,** 1—56). Weiter Versl. K. Akad. v. W. 6. Okt. und 8. Dez. 1910.

Methoden einfacher gelöst werden als mit der allgemeinen Methode. So wird man z. B. bei sehr einfachen Wärmeleitungsproblemen vielleicht in mehr elementarer Weise die Temperaturverteilung in Stäben usw. berechnen können. Und das gilt ebenso für die physikalische Chemie. Im Falle hochverdünnter Lösungen kann man z. B. mit gutem Erfolge die van 't Hoffsche Methode des osmotischen Druckes benutzen. Viele der von diesem grossen Forscher erhaltenen Formeln sind zwar nur für diesen Grenzfall gültig, aber alsdann besitzt die van 't Hoffsche Methode — speziell für mathematisch weniger Vorgebildete — eine Anschaulichkeit und eine verhältnismässige Leichtigkeit der Handhabung, welche der mehr allgemeinen Methode des thermodynamischen Potentials in solchen Fällen abgeht. Und wenn ich manchmal in verschiedenen Publikationen nachdrücklich gegen die Methode des osmotischen Druckes als allgemeine Arbeitsmethode mich erhoben habe, so will ich nicht missverstanden sein. Die van 't Hoffsche Methode, welche mit dem abgeleiteten Begriffe des osmotischen Druckes arbeitet, statt mit dem mehr primären Begriff des thermodynamischen Potentials, besitzt so viele Vorteile für die Behandlung von manchen einfachern Fällen, und für den Elementarunterricht unserer Chemiker, dass ich nicht gern etwas Übles davon sagen möchte. Denn die van 't Hoffschen Formeln sind für die genannten Fälle thermodynamisch vollkommen einwandsfrei hergeleitet und sind also unbedingt richtig. Mit voller Einstimmung habe ich mich denn auch der von meinem Freunde E. Cohen veranstalteten Feier des 25jährigen Jubiläums des osmotischen Druckes anschliessen, und meinem frühern hochgeschätzten Lehrer damit beglückwünschen können.

4. Und hiermit glaube ich, so ziemlich alles gesagt zu haben, was mir aus Anlass der Washburnschen Abhandlungen das Herz drückte. Nur bei einigen wenigen Stellen seiner Arbeit wünschte ich noch eine Richtigstellung anzuführen.

a) So steht auf S. 408 loc. cit. in einer Fussnote, „dass die Gibbssche Formel für ideale Gase vor Washburn noch niemals auf elementarem Wege abgeleitet war,“ und „dass ich sogar so weit gehe, zu behaupten (Sechs Vorträge S. 69), dass es nicht möglich sei, dieselbe auf eine andere Weise herzuleiten als mit Verwendung des thermodynamischen Potentials“.

Das ist nur insofern richtig, dass die Washburnsche Methode prinzipiell nicht von der Gibbsschen verschieden ist — nur werden bei der letztern Methode aus dem allgemeinen Ausdruck für die molekularen Potentiale μ die Ausdrücke für

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \log K}{\partial p}$$

hergeleitet (siehe auch Sechs Vorträge, S. 80 und 81), während Washburn durch Rückintegration aus diesen Differentialquotienten die Gibbssche Beziehung ableitet.

Ich möchte hinzufügen, dass im allgemeinen Falle von nicht-idealen Gasen oder von Flüssigkeiten — sei es, dass die Komponenten sich gegenseitig beeinflussen, oder nicht — diese Rückintegration nicht mehr so leicht möglich ist, weil die Sache alsdann viel komplizierter wird. Und auch, dass bei der Nernst-Washburnschen Rückintegration die Bedeutung der sogenannten Integrationskonstante I nicht hervortritt, während bei der direkten Gibbsschen Methode diese Konstante eine ganz bestimmte Bedeutung hat und in andern Grössen ausgedrückt werden kann (siehe Sechs Vorträge, S. 67 und 68, wo bzw.:

$$\alpha_1 = k_1 + R - (s_1)_0 - R \log R \quad \text{und} \quad \log a = -\frac{1}{R} \Sigma(\nu_1 \alpha_1)$$

gefunden wird).

Die Washburnsche Methode ist nur scheinbar von der Gibbsschen verschieden, im Grunde jedoch mit derselben identisch, mit dem Unterschiede jedoch, dass die zweite Methode eine direkte ist, die erste eine indirekte (Rückintegration).

b) Auf S. 551 loc. cit. heisst es: „dass die Gefrierpunktsmessungen eine weitere Bestätigung liefern von der Richtigkeit ‚unserer‘ (d. i. der Washburnschen) Grundgleichung; dass ich (van Laar) z. B. finde, dass die Gefrierpunktskurve für Lösungen von Hg und Sn innerhalb ihres ganzen Bereiches in befriedigender Weise durch eine Gleichung dargestellt wird, die ‚auf derselben Grundlage‘ ruht, wie unsere (die Washburnsche) ‚Fundamentalgleichung‘ des osmotischen Druckes!“

Ich weise darauf hin, erstens, dass diese Gefrierpunktsmessungen dazu gedient haben, die Richtigkeit meiner Gleichung für die Gefrierpunktskurve zu bestätigen, d. h. einer Gleichung, wo auch der Beeinflussungskoeffizient α eine Rolle spielt, während in der Washburnschen Gleichung für den osmotischen Druck — welcher nur für ideale Lösungen gilt — dieser Koeffizient $= 0$ ist. Und zweitens, dass „unsere“ Gleichung für den osmotischen Druck — wie Washburn ja selber an anderer Stelle eingesteht — schon lange vorher (nämlich im Jahre 1894)[1]) von mir hergeleitet wurde. Washburn hat nur die schon

[1]) Siehe auch: „Einige Bemerkungen über den osmotischen Druck.“ Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 629—632 (1908).

bekannte Gleichung in einer andern (im Grunde identischen) Weise hergeleitet und dadurch die Richtigkeit meiner Beziehungen aufs neue bewiesen!

c) Auf S. 554 loc. cit. finden wir, „dass u. a. Dolezalek ‚mit gutem Erfolg‘ die einfache Gleichung $p = p_0 N$ zur Aufklärung des chemischen Zustandes verschiedener reiner Flüssigkeiten und ihrer Gemische verwendet hat.“

Mit gutem Erfolge? Siehe u. a. meinen Aufsatz über Dampfspannungen von binären Gemischen in der Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, speziell S. 723—729 (1910). Und siehe S. 560 loc. cit. der zweiten Arbeit von Washburn, wo er selber seine zitierte Äusserung auf S. 554 wiederum grösstenteils zurücknimmt!

d) Und so gibt es noch einige Stellen, wo ein Fragezeichen zu setzen wäre, doch das Obige möge genügen.

Hoffentlich wird Washburn selber noch zu rechter Zeit einsehen, dass auch sein „einfaches“ System von nur Differentialbeziehungen nicht imstande sein wird, die kompliziertern Fälle, z. B. von binären und ternären Systemen mit Entmischungsgebieten usw. usw., erfolgreich zu behandeln, und dass — wie auch die Methode des osmotischen Druckes zweckmässig nur bei verdünnten Lösungen angewandt werden kann — die Washburnsche Methode auf die idealen Lösungen beschränkt bleibt. In allen andern Fällen wird die Gibbssche Methode des thermodynamischen Potentials mit Integralbeziehungen nicht nur die zweckmässigste, sondern auch die verhältnismässig einfachste sein. Und da doch schliesslich auch die von Washburn für ideale Lösungen hergeleiteten Formeln vollkommen identisch sind mit denjenigen, welche in diesem Falle aus den allgemeinen Beziehungen hervorgehen, die mit Hilfe des thermodynamischen Potentials von mir u. a. abgeleitet sind, so steht eigentlich nichts mehr dem allgemeinen Gebrauch des thermodynamischen Potentials in allen Fällen im Wege.

Wie ich in einem neuen Lehrbuche der theoretischen Chemie, welches hoffentlich in einem oder zwei Jahren erscheinen wird, in zusammenhängender Darstellung zeigen werde, bietet die allgemeine Anwendung der Gibbsschen Methode des thermodynamischen Potentials, auch für den mathematisch nicht besonders Veranlagten, keinerlei überwiegende Schwierigkeiten, wie man sich das so oft gedacht hat, und in vielen Kreisen noch stets denkt. Was ich in meinen Sechs Vorträgen schon für verschiedene Spezialfälle gezeigt habe, wird alsdann auch auf kompliziertere Fälle [für deren Behandlung ich freilich auch schon jetzt auf verschiedene Aufsätze in der Zeitschr. f. physik. Chemie

u. a. hinweisen kann (z. B. über die Dampfdrucke binärer Systeme, schon oben zitiert)] ausgedehnt werden.

Im grossen Lande — gross auch in wissenschaftlichen Leistungen — wo Gibbs gelebt und gearbeitet hat, und wo die Namen von Noyes, Bancroft, Day, Loeb, Garrison, Lewis, Washburn und so vielen andern einen weit über die Grenzen des Landes hinaus verbreiteten Ruf geniessen, möchte man doch mit uns dazu mitwirken, die Arbeit des grössten Amerikaners auch in theoretisch-chemischen Kreisen mehr allgemein zugänglich zu machen.

Haarlem, den 24. November 1910.

Zur Thermodynamik der Normalelemente.

(Fünfte Mitteilung.)

Von

Ernst Cohen.

(Eingegangen am 5. 12. 10.)

1. In einer vor kurzem erschienenen Bemerkung über die Wärmetönung im Clarkschen Normalelement weist Herr F. Pollitzer[1]) darauf hin, dass in meiner vor etwa zehn Jahren publizierten Mitteilung über die Thermodynamik der Normalelemente[2]) der Wert der Wattsekunde auf 0·2362 Kalorien gesetzt wurde, und dass diese, Jahns Messungen entnommene, Zahl auf Grund neuerer Untersuchungen auf 0·2387 zu erhöhen ist. Berechnet man nunmehr in der früher von mir angegebenen Weise die chemische Energie des Clarkschen Elements bei 18·0° aus den vorhandenen kalorischen Zahlen, so findet man E_c = **81127** Kalorien, während dieser Wert sich zu **82402** Kalorien ergibt, falls man der Berechnung die Gibbs-von Helmholtzsche Gleichung, sowie die Messungen der E. K. des Clarkschen Elements, welche in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt wurden[3]), zugrunde legt. Herr Pollitzer schliesst auf Grund der vorhandenen Abweichung (1·5 % bei 18°): „der Fall kann also noch nicht als geklärt betrachtet werden".

2. In gewissem Sinne möchte ich mich diesem Urteil anschliessen, denn der Unterschied zwischen den kalorischen Werten wird ohne Zweifel ein geringerer werden, sobald die zur Berechnung nötigen Zahlenwerte genau bekannt sein werden.

3. Es erhebt sich aber nunmehr die Frage, wo der Grund der vorhandenen Abweichungen, die bei andern Temperaturen einen bedeutend höhern Betrag erreichen (und die auch beim Westonschen Element vorliegen) zu suchen ist[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 748 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 62 (1900).

[3]) Vgl. W. Jaeger, Die Normalelemente. Halle 1902.

[4]) Ohne Zweifel sind die thermochemischen Werte, die zur Berechnung verwendet wurden, auch Temperaturfunktionen; die hierdurch herbeigeführten Abweichungen spielen indes eine ganz untergeordnete Rolle.

Liegt der Fehler in den verwendeten thermochemischen Zahlenwerten oder in den elektromotorischen Messungen, die sich für das Clarksche Element durch den Ausdruck:

$$E_t = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119\,(t - 15) - 0{\cdot}000\,007\,(t - 15)^2 \qquad (1)$$

für das Westonsche Element durch die Gleichung:

$$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000\,003\,8\,(t - 20) - 0{\cdot}000\,000\,65\,(t - 20)^2 \qquad (2)$$

zusammenfassen lassen[1]?

4. Auf Grund der Untersuchungen, die ich mit Herrn Dr. Kruyt[2]) ausgeführt habe, und die durch die Messungen von F. E. Smith[3]) aufs beste bestätigt sind, lässt sich diese Frage für das Westonelement leicht beantworten. Für das Clarkelement findet man die Antwort in den Untersuchungen, die ich mit Herrn Dr. van Ginneken soeben veröffentlicht habe[4]).

In diesen Studien wurde der Beweis erbracht, dass die E. K. des Westonschen Elements als Temperaturfunktion sich nicht mittels einer kontinuierlich verlaufenden Kurve darstellen lässt, wenn man Kadmiumamalgam der bisher stets benutzten Konzentrationen verwendet. Was das Clarksche Element betrifft, so hat sich ergeben, dass dort eine kontinuierlich verlaufende Kurve infolge eines bei etwa 20° auftretenden Umwandlungspunktes im Amalgam den Tatbestand nicht beschreiben kann. Solange somit nicht systematische Messungen an Normalelementen ausgeführt worden sind, die diesen Ergebnissen Rechnung tragen, solange wird jede thermodynamische Berechnung der chemischen Energie auf Grundlage der Gibbs-von Helmholtzschen Gleichung:

$$E_e = \frac{E_c}{n\varepsilon} + T\frac{dE}{dT} \qquad (3)$$

Abweichungen von den thermochemischen Werten liefern müssen.

5. Die Tabellen 1 und 2 enthalten eine Übersicht über den Tatbestand. Ich habe die betreffenden Werte berechnet unter Heranziehung des in meinen frühern Abhandlungen über die Thermodynamik der Normalelemente[5]) experimentell festgelegten Zahlenmaterials (1 Wattsekunde = 0·2387 Kalorien).

---

[1]) Vgl. W. Jaeger, loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65,** 359 (1909); **72,** 84 (1910).

[3]) National physical Laboratory, Collected Researches **6,** 137 (1910); Phil. Mag. [6] **19,** 250 (1910).

[4]) Zeitschr. f. Physik. Chemie **75,** 437 (1910).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34,** 62, 179, 612 (1900).

Tabelle 1.

Westonelement[1].

Temperatur	Chem. Energie in g-Kal. aus thermochemischen Daten	Chem. Energie in g-Kal. aus Gleichung (2) u. (3)	Differenz in Prozenten
9·0°	47049	47273	+ 0·48
15·0	47049	47369	+ 0·68
18·0	47049	47427	+ 0·80
25·0	47049	47555	+ 1·08

Tabelle 2.

Clarkelement.

Temperatur	Chem. Energie in g-Kal. aus thermochemischen Daten	Chem. Energie in g-Kal. aus Gleichung (1) u. (3)	Differenz in Prozenten
0·1°	80033	79147	— 1·1
6·75[2]	80240	80170	— 0·1
9·1	80489	80747	+ 0·3
15·0	80858	81837	+ 1·2
18·0	81127	82402	+ 1·5
25·0	81673	83726	+ 2·6
30·0	82210	84608	+ 3·0

6. Obwohl die Gleichung (1) nur im Temperaturintervall 10—30° angewendet wird, haben wir sie für ein etwas grösseres Intervall benutzt, um festzustellen, wo die Differenz zwischen den auf verschiedenen Wegen bestimmten Zahlenwerten der chemischen Energie ihr Zeichen wechselt. Da solch ein Zeichenwechsel beim Westonelement erst weit ausserhalb des Intervalls, für welches Gleichung (2) gilt, auftritt, wollen wir auf die in der Tabelle 1 mitgeteilten Werte vorläufig nicht näher eingehen. Wir gaben sie hier nur, um darauf hinzuweisen, dass auch beim Westonelement Abweichungen vorliegen.

7. Es hält nunmehr nicht schwer, nachzuweisen, dass beim Clarkelement der Unterschied zwischen den beiden gefundenen Werten der chemischen Energie der Verwendung des Temperaturkoeffizienten zuzuschreiben ist, der aus der unrichtigen Gleichung (1) abgeleitet worden ist.

Setzen wir die Temperatur, bei der die Abweichung gleich Null ist, auf 7°, so finden wir:

$$(9{\cdot}1 - 7):(15 - 7):(18 - 7):(25 - 7):(30 - 7) = 0{\cdot}3 : 1{\cdot}2 : 1{\cdot}5 : 2{\cdot}6 : 3{\cdot}0,$$

oder: $$2{\cdot}1 : 8 : 11 : 18 : 23 = 0{\cdot}3 : 1{\cdot}2 : 1{\cdot}5 : 2{\cdot}6 : 3{\cdot}0 .$$

[1] Vgl. auch Hulett, Transactions of the Americ. Electrochemical Society **15**, 435 (1909).

[2] Vgl. W. Jaeger, Verhandl. d. phys. Gesellsch. **3**, 48 (1901).

Zusammenfassung.

Die Differenz zwischen den auf thermochemischem Wege berechneten Werten der chemischen Energie des Clark-, bzw. des Westonschen Normalelements und denselben Werten, wenn sie mittels der elektromotorischen Messungen der P. T. Reichsanstalt u. a. aus der Gibbs-von Helmholtzschen Gleichung berechnet werden, ist der Tatsache zuzuschreiben, dass die bisher benutzten Temperaturformeln der E. K. dieser Elemente dem Tatbestande nicht entsprechen. Weder beim bisher benutzten Clarkschen Element, noch bei der Westonschen Normale lässt sich die Beziehung zwischen E. K. und Temperatur mittels einer kontinuierlich verlaufenden Kurve darstellen.

Erst wenn richtige Temperaturformeln für diese Normalien bekannt sein werden, kann die genannte Diskrepanz zum Verschwinden kommen[1]).

[1]) Inwiefern es möglich sein wird, aus bereits vorliegenden Messungen derartige richtige Temperaturformeln zu berechnen, muss eine spezielle Untersuchung lehren. Ich hoffe, darauf zurückzukommen.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Dezember 1910.

Über die Kinetik der Umwandlung von Chloralkylaminen in heterozyklische Verbindungen.

Von

H. Freundlich und A. Krestovnikoff.

(Eingegangen am 18. 12. 10.)

Wie Gabriel[1]) zuerst gefunden hat, sind gewisse Halogenalkylamine nicht beständig, sondern wandeln sich in heterozyklische Verbindungen um; so entsteht aus dem δ-Chlorbutylamin das isomere salzsaure Pyrrolidin, aus dem ε-Chloramylamin das isomere salzsaure Piperidin nach den Gleichungen:

$$ClCH_2(CH_2)_2CH_2NH_2 = \begin{matrix} H_2 & H_2 \\ C & -C \\ | & \\ C & -C \\ H_2 & H_2 \end{matrix}\!\!> NH.HCl.$$

$$ClCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2 = H_2C\!<\!\begin{matrix} H_2 & H_2 \\ C & -C \\ & \\ C & -C \\ H_2 & H_2 \end{matrix}\!>\!NH.HCl.$$

Aus den Angaben Gabriels kann man schliessen, dass diese beiden Reaktionen recht glatt, ohne störende Neben- und Folgereaktionen verlaufen, so dass sie sich gut zu einer kinetischen Untersuchung eignen. Diese hat aus verschiedenen Gründen Interesse: einmal ist der zeitliche Verlauf der Umwandlung eines aliphatischen Stoffes in einen aromatischen bisher nur in seltenen Fällen verfolgt worden; er steht in engem Zusammenhang mit der Frage nach der Beständigkeit der verschiedenen Ringe, vor allem des Fünf- und Sechsringes. Nach den Untersuchungen von v. Halban[2]) haben aber diese einfachen Reaktionen, bei denen eine Verbindung in die isomere sich umwandelt, grundsätzlich besondere Bedeutung, weil man bei ihnen leichter die Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten zu andern Grössen finden

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2664 (1888); Gabriel und Weiner, ebenda 21, 2669 (1888); Gabriel, ebenda **24**, 3231 (1891); **25**, 415 (1892).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909).

kann. Es wurde in folgendem vor allem das Verhalten des ε-Chloramylamins untersucht; mit dem δ-Chlorbutylamin wurde nur eine kleine Anzahl von Versuchen angestellt.

A. Experimenteller Teil.

I. Die Umwandlung des ε-Chloramylamins in Piperidinchlorhydrat.

Die von Gabriel[1]) benutzte Methode zur Gewinnung des ε-Chloramylaminchlorhydrates ist ziemlich umständlich. Neuerdings hat v. Braun[2]) eine bequemere Methode vorgeschlagen, indem er das Piperidin mit Phosphorpentachlorid aufspaltete. Unsere Substanz wurde auf diesem Wege bereitet, und zwar wurden zwei Präparate von dem einen von uns (Krestovnikoff), zwei andere von der chemischen Fabrik von Schuchardt hergestellt.

Die Substanz wurde wiederholt aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester (1 ccm Alkohol auf 10 ccm Ester) umkristallisiert und wurde schliesslich rein weiss und kristallinisch erhalten. Sie färbt sich aber an der Luft und im Lichte gelbbräunlich und wurde deshalb in geschwärzten Gefässen aufbewahrt. Es mag ein Analysenresultat angegeben werden: in einem Fall (bei einem Präparat von Schuchardt) wurden 22·43 °/₀ Chlorion durch Titration gefunden, berechnet 22·44 °/₀ Chlorion.

Zunächst waren die Fragen zu erledigen: unter welchen Bedingungen verläuft die Reaktion, verläuft sie durchaus einsinnig, oder sind störende Neben- und Folgereaktionen zu berücksichtigen? Gabriel[3]) hatte die Lösung des ε-Chloramylaminchlorhydrats mit Alkalilauge versetzt und die Umlagerung in Piperidinchlorhydrat bei der Temperatur des Wasserbades beobachtet. Aber schon bei Zimmertemperatur tritt der Geruch nach Piperidin auf, wenn man eine Lösung des ε-Chloramylaminchlorhydrats alkalisch macht, und als die Zunahme der Chlorionkonzentration bei 25° titrimetrisch verfolgt wurde, zeigte sich, dass die Geschwindigkeit der Reaktion sehr bequem messbar war: in 150 Minuten etwa 50 °/₀ Umsatz.

Schon aus dem Umstand, dass bei der Herstellung des Präparates in stark saurer Lösung auf 180° erhitzt wird, geht hervor, dass in saurer Lösung der Ringschluss nicht vor sich geht. Wir überzeugten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 415 (1892).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2915 (1904); v. Braun und Steindorff, ebenda **38**, 169, 2336 (1905). Siehe dort Näheres über die Darstellungsweise; ferner in der demnächst erscheinenden Dissertation von A. Krestovnikoff.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 421 (1892).

uns noch, dass in einer Lösung, die $^1/_8$-norm. in bezug auf Essigsäure war, und ferner in neutraler Lösung (streng genommen ist die Lösung des Chlorhydrates wegen der Hydrolyse schwach sauer) in 14 Tagen bei 25° nicht die geringste Änderung des Chloriongehaltes stattgefunden hatte.

Die Lösung muss also alkalisch sein, damit die Umlagerung vor sich geht. Dann vollzieht sie sich aber glatt und vollständig nach der Gleichung:

$$NH_2CH_2(CH_2)_3CH_2Cl = H_2C\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ \\ HC_2 - CH_2 \end{matrix}NH.HCl,$$

ohne dass Neben- oder Folgereaktionen in messbarem Betrage stören. Die Gleichung fordert, dass auf ein Mol des ε-Chloramylaminchlorhydrats ein Mol Chlorion neu auftritt, d. h. die ursprüngliche Chlorionkonzentration verdoppelt sich. Dies ist der Fall, wie die nachfolgenden Versuche beweisen:

Ursprüngliche Cl'-Konzentration: 0·0422: mit Alkali versetzt nach 1200' Cl'-Konzentration: 0·0838; in einem andern Fall bei der gleichen Ausgangskonzentration des Cl'-Ions und der gleichen Behandlung 0·0845.

Es wurde weiter nachgewiesen, dass die neugebildete Base quantitativ mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wie man es vom Piperidin verlangen muss. Eine Lösung des ε-Chloramylaminchlorhydrats, die 0·1032-norm. war, wurde mit Alkali versetzt und gewartet, bis sich die Chlorionkonzentration verdoppelt hatte. Aus einem gegebenen Teil der Lösung wurde dann das Piperidin mit Wasserdämpfen übergetrieben, in titrierter Salzsäure aufgefangen und diese dann zurücktitriert. Aus der so gefundenen Menge Base berechnete sich die ursprüngliche Konzentration des Chloramylamins zu 0·1012-norm.

Nun schien es aber grundsätzlich wichtig, zu zeigen, dass nicht nur irgend eine flüchtige Base, sondern gerade Piperidin im verlangten Betrag entsteht. Der Nachweis ist nicht ganz bequem zu führen, da es an Methoden zur quantitativen Bestimmung des Piperidins fehlt. Wir benutzten schliesslich die Tatsache, dass die von Matthes und Rammstedt[1]) bei so vielen organischen, stickstoffhaltigen Basen angewandte Pikrolonsäure (Dinitrophenylmethylpyrazolon) auch mit Piperidin einen sehr schwerlöslichen Niederschlag gibt.

Eine etwa 3%ige, alkoholische Pikrolonsäurelösung wurde mit einer wässerigen Piperidinchloridlösung bekannten Gehalts vermengt; das Pikronolat scheidet sich

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **46**, 565 (1907).

ziemlich langsam ab, man liess dem Niederschlag 15 bis 20 Stunden Zeit, sich bei 0° abzusetzen; er wurde dann in einen Goochschen Tiegel abfiltriert, bei 60 bis 70° getrocknet und gewogen.

Zwei Probeanalysen ergaben so:

0·0505 g Piperidinchlorhydrat (gewogen als Pikrolonat 0·1450) statt 0·0547,
und 0·0916 g „ („ „ „ 0·2632) „ 0·0986.

Man findet also zu wenig Pikrolonat, was sich wohl aus dessen doch merklicher Löslichkeit erklärt. Da deshalb eine ziemlich grosse Korrektur nötig ist, wurde, um den Vergleich mit der stets *NaCl*-haltigen Piperidinchloridlösung, die aus dem ε-Chloramylamin erhalten wird, vollständig zu machen, eine Piperidinchloridlösung analysiert, die in äquivalenter Konzentration *NaCl* enthielt. Es ergab sich kein wesentlicher Unterschied:

0·0477 g Piperidinchlorhydrat (gewogen als Pikrolonat 0·1369) statt 0·0500.

Dann wurde eine ε-Chloramylaminlösung mit *NaOH* im zugeschmolzenen Gefäss auf etwa 50° einige Zeit erwärmt, bis sich die Chlorionkonzentration verdoppelt hatte, und die abgekühlte Lösung mit Pikrolonsäure in der beschriebenen Weise gefällt. Man fand (unkorrigiert) 0·1100 g Piperidinchlorhydrat statt 0·1194, die sich aus den 0·1553 ε-Chloramylaminchlorhydrat hätten bilden sollen. Es ist danach wohl nicht zu bezweifeln, dass der Vorgang glatt und quantitativ im Sinne der obigen Gleichung verläuft.

Dass von einer Gegenreaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen keine Rede sein kann, wurde noch durch einen besondern Versuch geprüft: Piperidinchlorhydrat mit *NaOH* versetzt, zeigt bei 25° nach tagelangem Stehen nicht die geringste Abnahme der Chlorionkonzentration.

Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde an der Zunahme der Chlorionkonzentration verfolgt. Um die Reaktion zur gewünschten Zeit abbrechen zu können, musste angesäuert werden; es wurde deshalb nach Volhard titriert, und zwar in der von Rothmund und Burgstaller[1]) verbesserten Weise, dass man die Silberchloridteilchen durch Schütteln mit Äther zum Zusammenflocken brachte. Der Gang der Versuche war der folgende: die ε-Chloramylaminchlorhydrat- und Natronlaugelösung wurden im Thermostaten vorgewärmt und vermengt; von Zeit zu Zeit wurden 5 oder 10 ccm des Gemisches herausgenommen, in eine Schale mit überschüssiger Salpetersäure geblasen, das Chlorion mit überschüssiger Silbernitratlösung ausgefällt und deren Überschuss nach Zusatz von Äther und Ferrisalz mit Rhodanlösung bestimmt. Um den Endwert der *Cl'*-Ionkonzentration festzustellen, wurde eine kleine Menge des Reaktionsgemisches mit einem Überschuss von *NaOH* auf

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 330 (1909).

dem Wasserbade eingedampft und dann die Cl'-Ionkonzentration gemessen. Die Hälfte dieses Wertes wurde als Anfangswert genommen; es wurden so die allerdings kleinen Fehler, die durch die Volumveränderung beim Mischen hervorgerufen werden können, vermieden. Da die titrierten Mengen oft nicht sehr gross waren, und die Differenzbestimmung sowieso Ungenauigkeiten bedingte, wurde eine in $^1/_{100}$ ccm geteilte Bürette benutzt.

Der Thermostat war auf weniger als $\pm 0{\cdot}05^0$ konstant. Leider wurden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen erst gegen Ende der Untersuchung angestellt; bei dem grossen Temperaturkoeffizienten der Reaktion wäre eine noch grössere Konstanz erwünscht gewesen.

Zwei Konzentrationen sind bei der Reaktion vor allem variabel, die des Amins und die des Hydroxylions, letztere ja deshalb, weil sich bei dem Vorgang Säure bildet. Um die Abhängigkeit des Verlaufes von der Konzentration des Amins festzustellen, wurde Natronlauge im Überschuss genommen. Es war dann zu erwarten, dass die Abnahme der Konzentration des ε-Chloramylamins, bzw. die gleich grosse Zunahme der Chlorionkonzentration der jeweiligen Konzentration des ε-Chloramylamins proportional sein würde, also:

$$\frac{dx}{dz} = k(a - x),$$

wo x die Zunahme der Chlorionkonzentration, a die Anfangskonzentration des ε-Chloramylamins (gleich der des ε-Chloramylaminchlorhydrats, da man zunächst annehmen darf, dass sich die ganze von der $NaOH$ in Freiheit gesetzte Base an der Umwandlung beteiligt) und z die Zeit bedeuten. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass sich diese Erwartung bestätigt; in ihr ist (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ die Anfangskonzentration dieses Salzes, $(NaOH)_0$ die der Natronlauge; das x ist in ccm der benutzten $AgNO_3$-Lösung angegeben, und das k nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{z} \ln \frac{a}{a - x}$$

berechnet. Zu bemerken ist noch folgendes: da sich ja die Chlorionkonzentration verdoppelt, ist die Zunahme x nach unendlich langer Zeit gleich der Anfangskonzentration a; ferner tritt am Anfang des Versuches leicht eine Störung dadurch ein, dass sich die Flüssigkeit durch die Neutralisationswärme und wohl auch Umwandlungswärme [die heterozyklischen Verbindungen bilden sich exotherm aus den Halogenalkylaminen][1]) erwärmt. Die von der Zeit 0 bis zur ersten

[1]) Siehe u. a. Merling, Lieb. Ann. **264**, 328—329 (1891); v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2855 (1910).

Titration berechnete Konstante ist deshalb meist zu gross; die übrigen wurden daher von dieser ersten Titration als Nullwert an ausgewertet. Übrigens wurden auch die nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{z_2 - z_1} \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

berechneten Konstanten geprüft.

Tabelle 1.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422; $(NaOH)_0$ = 0·500.

z (in Minuten)	x	k
6	1·51	—
27	3·61	0·0087
53	5·63	0·0085
70	6·83	0·0086
95	7·97	0·0081
141	9·80	0·0080
203	11·49	0·0081
299	13·11	0·0088
354	13·43	0·0086
∞	14·05	—
		0·0085

Ein ähnlicher Versuch mit dem Amin im Überschuss kann nicht angestellt werden, weil ja die Lauge notwendig im Überschuss sein muss: sonst wird ja die Lösung während des Vorgangs sauer, und die Reaktion hört auf. Bei einem Versuch mit einem verhältnismässig kleinen Überschuss von $NaOH$ zeigt sich, dass die OH'-Konzentration keinen sehr grossen Einfluss hat: der Verlauf bleibt erster Ordnung bezüglich des Amins, und die Konstante ist nur um etwa 25 % kleiner, während die Konzentration des Alkalis sechsmal kleiner ist.

Tabelle 2.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422-norm.; $(NaOH)_0$ = 0·0862.

z (in Minuten)	x	k
67	3·31	0·0066
115	4·98	0·0068
195	6·74	0·0066
253	7·64	0.0069
335	8·20	0·0063
387	8·43	0·0060
1320	9·03	—
∞	9·30	—
		0·0065

Bei der geringen Veränderlichkeit mit der Konzentration des *NaOH* ist es ohne Belang, wenn im nachfolgenden bisweilen Versuche mit nicht völlig gleichen Konzentrationen von *NaOH* verglichen werden.

Es war noch zu prüfen, ob die Reaktionsgleichung erster Ordnung sich auch insofern bewährt, als die Konstante unabhängig von der Anfangskonzentration des Amins ist. Dies ist der Fall, wie die nachfolgenden Tabellen zeigen.

Tabelle 3.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422-norm.; $(NaOH)_0 = 0·3456$.

z (in Minuten)	x	k
40	2·48	0·0078
97	4·64	0·0067
134	5·76	0·0070
182	6·85	0·0072
1200	9·18	—
∞	9·30	—
		0·0071

Tabelle 4.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0794-norm.; $(NaOH)_0 = 0·202$.

z (in Minuten)	x	k
44	3·59	0·0077
114	7·91	0·0088 (?)
156	8·79	0·0078
196	9·31	0·0066
299	10·90	0·0067
∞	12·51	—
		0·0072

Tabelle 5.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·152-norm.; $(NaOH)_0 = 0·317$-norm.

z (in Minuten)	x	k
46	3·77	0·0082
94	6·06	0·0068
177	8·81	0·0072
210	9·35	0·0069
249	9·88	0·0066
354	10·85	0·0063
∞	12·02	—
		0·0070

Um noch die Frage nach dem Einfluss der Konzentration der OH'-Ionen zu ergänzen, wurde eine Versuchsreihe mit einem $(NaOH)_0 = 2·070$-norm. und einem (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422 bei 25° angestellt; es ergab sich eine Konstante gleich 0·0098. In der nachfolgenden Tabelle finden sich die *NaOH*-Konzentrationen neben den k-Werten.

Tabelle 6.

$(NaOH)_0$	k
0·0862	0·0065
0·3456	0·0072
0·500	0·0085
2·070	0·0098

Da die Wirkung der OH'-Konzentration nur der später zu erwähnenden Wirkung von Neutralsalzen ähnlich ist, das OH'-Ion also nicht unmittelbar an der Reaktion beteiligt ist, da anderseits die Reaktion in saurer Lösung nicht vor sich geht, so möchte man vermuten, dass das nichtdissociierte ε-Chloramylamin die reagierende Substanz ist. Hiermit stehen alle andern Beobachtungen im Einklang. Eine nähere Erörterung der Frage folgt aber später.

Zunächst macht es wesentlich nichts aus, ob man KOH statt $NaOH$ verwendet. In der nachfolgenden Tabelle ist eine Versuchsreihe mit KOH angeführt.

Tabelle 7.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0 = 0·0422$; $(KOH)_0 = 0·0862$.

z (in Minuten)	x	k
24	1·74	0·0077
117	5·86	0·0071
177	7·13	0·0065
218	8·00	0·0068
230	8·25	0·0070
∞	10·26	—
		0·0070

Ein anderer Versuch bei 25° mit (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422 und $(KOH)_0 = 0·3456$ ergab ein $k = 0·0078$. Die Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen den bei $NaOH$ gefundenen gleich.

Wenn man nun die Lauge nicht im Überschuss zugibt, sondern z. B. ε-Chloramylaminchlorhydrat und Alkalihydroxyd in äquivalentem Verhältnis mischt, so treten folgende Verhältnisse ein: zunächst wird ε-Chloramylamin praktisch quantitativ in Freiheit gesetzt; es lagert sich um und bildet dabei Salzsäure, die sich zwischen den beiden Basen ε-Chloramylamin und Piperidin verteilt. Die Menge, die sich jetzt umsetzt, hängt von der Konzentration des undissociierten Amins ab, und diese ist durch die vom Massenwirkungsgesetz geregelte Verteilung der Säure zwischen den beiden Basen bestimmt.

Ist (A_u) die Konzentration des undissociierten Amins, so gilt jetzt statt der Gleichung:

$$\frac{dx}{dz} = k(a - x)$$

die Gleichung:
$$\frac{dx}{dz} = k(A_u).$$

Es erweist sich als einfacher, statt A_u aus den das elektrolytische Gleichgewicht regelnden Gleichungen direkt zu berechnen, es gleich der Differenz der Gesamtkonzentration des Amins (A) und des als Ion vorhandenen $(A^{\cdot})$ zu setzen; es ist also:
$$\frac{dx}{dz} = k' [(A) - (A^{\cdot})]. \tag{1}$$

Nennt man noch die Gesamtkonzentration des Piperidins (P), die des Piperidinions $(P^{\cdot})$, die des undissociierten Piperidins (P_u), die Konzentration der Salzsäure (HCl) und die Konstanten der beiden Basen K_A und K_P, so gelten die Beziehungen:
$$(P_u) K_P = (P^{\cdot})(OH'), \tag{2}$$
$$(A_u) K_A = (A^{\cdot})(OH'), \tag{3}$$
$$(P) = (P_u) + (P^{\cdot}), \tag{4}$$
$$(A) = (A_u) + (A^{\cdot}), \tag{5}$$
$$(P^{\cdot}) + (A^{\cdot}) = (HCl). \tag{6}$$

Die Salzsäure wie die Salze sind als völlig dissociiert in Rechnung gesetzt, ebenso sind die Konzentrationen der Piperidin- und Aminkationen, die nicht vom Chlorion neutralisiert werden, als klein vernachlässigt. Man muss nun bedenken, dass die gebildete Piperidinmenge ebenso wie die gebildete Salzsäuremenge gleich der umgesetzten Menge x ist, während die gesamte Aminmenge gleich $a - x$ ist. Durch Einsetzen der Werte aus den Gleichungen (4) bis (6) in die Gleichungen (2) und (3) und durch Division von (3) in (2) ergibt sich, wenn man noch $(A^{\cdot}) = y$ setzt:
$$\frac{y K_P}{(a - x - y) K_A} = \frac{x - y}{y},$$
und nach y aufgelöst:
$$y = -\frac{K_A a}{2(K_P - K_A)} + \sqrt{\left(\frac{K_A a}{2(K_P - K_A)}\right)^2 + \frac{K_A a x - K_A x^2}{K_P - K_A}} =$$
$$= -\varkappa + b\sqrt{\alpha x^2 + \beta x + \gamma}.$$

Dies in Gleichung (1) eingesetzt unter Berücksichtigung, dass $(A) = a - x$, ergibt:
$$\frac{dx}{a - x + \varkappa - b\sqrt{\alpha x^2 + \beta x + \gamma}} = k' dz$$
und:
$$\int \frac{dx}{a + \varkappa - x - b\sqrt{\alpha x^2 + \beta x + \gamma}} = k' z + \text{konst.}$$

Integriert[1]) man und bestimmt die Integrationskonstante, so erhält man schliesslich:

$$k' = \frac{1}{z}\Bigg[D\left\{\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{\eta u+\zeta}{-\eta(\varepsilon u+\delta)}}-\operatorname{arc\,tg}\sqrt{\frac{-\eta m+\zeta b}{-\eta(-\varepsilon m+\delta b)}}\right\}-$$

$$M\left\{\ln\frac{\sqrt{\frac{\eta u+\zeta}{\varepsilon u+\delta}}-\mu}{\sqrt{\frac{\eta u+\zeta}{\varepsilon u+\delta}}+\mu}-\ln\frac{\sqrt{\frac{-\eta m+\zeta b}{-\varepsilon m+\delta b}}-\mu}{\sqrt{\frac{-\eta m+\zeta b}{-\varepsilon m+\delta b}}+\mu}\right\}-$$

$$N\left\{\ln\frac{\sqrt{\frac{\eta u+\zeta}{\varepsilon u+\delta}}+\nu}{\sqrt{\frac{\eta u+\zeta}{\varepsilon u+\delta}}-\nu}-\ln\frac{\sqrt{\frac{-\eta m+\zeta b}{-\varepsilon m+\delta b}}+\nu}{\sqrt{\frac{-\eta m+\zeta b}{-\varepsilon m+\delta b}}-\nu}\right\}+$$

$$\frac{P}{A-1}\ln\frac{u+H-L}{-\frac{m}{b}+H-L}+\frac{Q}{A-1}\ln\frac{u+H+L}{-\frac{m}{b}+H+L}\Bigg].$$

Hier ist u eine Funktion von x; die Konstanten A, D, M, N usw., δ, ε, η usw. sind ausschliesslich Funktionen der Konstanten K_A und K_P und der Anfangskonzentration a. Für K_A wurde nach eigenen Messungen, die später erörtert werden, ein Wert von 0·0004 gesetzt, für K_P nach Bredig[2]) 0·0016.

Aus Tabelle 8 ersieht man, wie $k = \frac{1}{z}\ln\frac{a}{a-x}$ sinkt, während k' konstant bleibt und den richtigen Wert von etwa 0·006 hat.

Tabelle 8.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422; $(NaOH)_0$ = 0·0422.

z (in Minuten)	x (Äquivalent i. L.)	k	k'
38	0·00909	0·0064	0·0070
108	0·01884	0·0055	0·0067
168	0·02398	0·0050	0·0065
225	0·02760	0·0047	0·0066
252	0·02814	0·0044	0·0061
319	0·03048	0·0040	0·0060
∞	0·04220	—	—

Eine zweite Versuchsreihe gab eine nur wenig schlechtere Übereinstimmung. Es ist danach wohl kaum zu bezweifeln, dass die Annahme, das undissociierte Amin lagere sich um, zutrifft, denn die dadurch be-

[1]) Bezüglich der Integration siehe die Dissertation von A. Krestovnikoff.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 306 (1894).

dingte Korrektur liegt ja nicht nur im richtigen Sinn, sondern hat quantitativ den verlangten Wert.

In einem weitern Fall war das Aminsalz im Überschuss. Hier muss man die Anfangskonzentration des Amins gleich der der Natronlauge setzen, da eine der Lauge entsprechende Menge frei gemacht wird. Die Berechnung wird hier noch dadurch verwickelter, dass die an dem im Überschuss vorhandenen Aminsalz gebundene Salzsäure bei der Verteilung mit berücksichtigt werden muss. Dies bedingt, dass weniger von dem freien Amin während der Reaktion von der neugebildeten Salzsäure in Beschlag genommen wird, d. h. die nach der Gleichung erster Ordnung berechneten Konstanten sinken nicht so stark als in dem besprochenen Fall. Die nachfolgende Tabelle soll vor allem nur zeigen, dass sich tatsächlich bloss die durch die Natronlauge in Freiheit gesetzte Aminmenge umsetzt. Nach unendlich langer Zeit ist das x, in ccm Titrierflüssigkeit ausgedrückt, 5·13; da der Anfangstiter 10·50 ist, so haben sich 48·8 % des Aminsalzes umgelagert. Die Anfangskonzentration der Lauge war andererseits 0·0422 norm., die des Aminsalzes 0·0862 norm., die Lauge hat also 48·9 % des Amins in Freiheit gesetzt.

Tabelle 9.

$t = 25°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0862; $(NaOH)_0$ = 0·0422.

z (in Minuten)	x	k
58	1·87	0·0078
95	2·47	0·0069
197	3·55	0·0060
243	3·73	0·0053
278	4·16	—
306	4·35	—
∞	5·13	—

Noch komplizierter werden die Verhältnisse, wenn man statt mit einer starken Base mit einer schwachen, z. B. mit Ammoniak das Amin freimacht. Die am Aminsalz gebundene Salzsäure verteilt sich zunächst zwischen Amin und Ammoniak, und man kann daraus die anfängliche Konzentration des freien Amins berechnen. Im weitern Verlauf der Reaktion bewerben sich dann drei Basen um die Salzsäure, wobei noch zu bedenken ist, dass von vornherein Aminsalz vorhanden ist, dessen Salzsäure natürlich auch für die Verteilung in Betracht kommt. Berechnet man z. B. in den ersten Stadien der Reaktion die gewöhnliche Konstante erster Ordnung auf das gesamte Aminsalz — bei einem (Aminsalz)$_0$ = 0·0422 und einem $(NH_3)_0$ = 0·0862 —, so findet man eine Konstante, die nur etwa ein Drittel des richtigen Wertes ist; setzt man für a die Konzentration des vom Ammoniak in Freiheit gesetzten Amins ein, so erhält man eine Konstante, die um etwa 30 % zu gross ist. Die Vernachlässigungen dieser Überschlagsrechnung sind derart, dass eine solche Differenz nicht wundernehmen kann. Jeden-

falls sprechen auch die Versuche durchaus dafür, dass sich das undissociierte Amin umlagert.

Es wurde weiter die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der **Temperatur** untersucht. Bei 0° diente als Thermostat ein Gefäss mit feingehacktem Eis, das sich in einem grössern, mit Eis beschickten, wärmeisolierten Kasten befand.

Tabelle 10.

$t = 0°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422; $(NaOH)_0$ = 0·3456.

z (in Minuten)	x	k
211	0·48	0·00024
339	0·88	0·00028
464	1·32	0·00029
540	1·50	0·00031
720	1·90	0·00030
1020	2·53	0·00030
1260	2·96	0·00029
2280	4·74	0·00029
∞	9·72	—
	Mittel	0·00029

Ein anderer Versuch mit der grössern $NaOH$-Konzentration von 2·070 ergab eine Konstante von 0·00042.

Von Versuchen bei höherer Temperatur mag einer bei 37° mitgeteilt werden.

Tabelle 11.

$t = 37°$; (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422; $(NaOH)_0$ = 0·3456.

z (in Minuten)	x	k
17	4·93	0·033
34	7·53	0·030
59	9·30	0·027
81	10·43	0·029
∞	11·43	—
	Mittel	0·0298

Ein Versuch bei 36·6° und der gleichen $NaOH$-Konzentration ergab ein $k = 0·0251$.

Die Temperaturabhängigkeit lässt sich sehr gut nach der **Arrhenius**schen[1]) Formel $\ln k = -\frac{A}{T} + B$ berechnen, wie die nachfolgende Tabelle lehrt, die für ein $(NaOH)_0 = 0·3456$ gilt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 226 (1889).

Tabelle 12.

$A = 10{\cdot}440$; $B = 30{\cdot}088$.

t	T	k (beob.)	k (ber.)
0°	273	0·00029	0·00029
25	298	0·0071	0·0071(5)
36·6	309·6	0·0251	0·0267
37	310	0·0298	0·0278

Der Wert von A ist gross, was der Regel von Halban[1]) entpricht, dass bei den sogenannten wahrhaft monomolekularen Reaktionen die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur besonders gross ist. In der von Halban gegebenen Tabelle liegen die A-Werte für die genannte Klasse von Reaktionen zwischen 11000 und 18000 (in natürlichen Logarithmen berechnet). Rechnet man auf den sogenannten Temperaturkoeffizienten für 10° um, so erhält man zwischen 0 und 10° einen Wert von 3·9 statt des gewöhnlichen Wertes von etwa 2.

Folgende Versuche wurden angestellt, um den Einfluss der Reinheit des Aminsalzes auf den Reaktionsverlauf zu prüfen. Ein selbst hergestelltes Präparat ergab bei einem $(\varepsilon\text{-Chloramylaminchlorhydrat})_0 = 0{\cdot}0422$ und einer $(NaOH)_0 = 1{\cdot}333$ bei 25° eine Konstante von 0·0095; sie fügt sich gut den in Tabelle 6 mitgeteilten Zahlen ein, die mit einem Schuchardtschen Präparat erhalten worden waren. Es wurde ferner ein Präparat, das noch nicht umkristallisiert worden war, sondern gelblich aussah und nach Ligroin roch, für den Versuch verwendet; es ergab sich bei einem $(\varepsilon\text{-Chloramylaminchlorhydrat})_0 = 0{\cdot}0422$ und $(NaOH)_0 = 0{\cdot}0862$ bei 25° eine Konstante von 0·0058, während das reine Präparat nach Tabelle 2 einen Wert von 0·0065 ergeben hatte. Der Einfluss von Verunreinigungen scheint danach nicht gross zu sein.

Weiter wurde untersucht, um wieviel sich die Konstante ändert, wenn man die Zusammensetzung der Lösung variiert, sei es durch Auflösen anderer Stoffe im Wasser, sei es durch Veränderung des Mediums. Setzt man das Amin mit einem starken Alkali oder mit Ammoniak in Freiheit, so hat man immer Alkali- oder Ammoniumsalz mit in Lösung. Es schien von Belang zu sein, die Umwandlung der Base in einer möglichst fremdstofffreien Lösung vor sich gehen zu lassen. Dies wurde folgendermassen erreicht. Die Aminlösung wurde bei 0° mit einer äquivalenten Thallohydroxydlösung (bereitet durch Fällung von Thallosulfatlösung mit Barytwasser) versetzt; vom ausgeschiedenen Thallochlorid wurde abfiltriert und im Filtrat, das ausser wenig gelöstem Thallochlorid nur das Amin enthielt, die Reaktion bei 25° verfolgt. Ein Teil der Lösung wurde 60 Tage lang im zugeschmolzenen Gefäss aufbewahrt; es hatte sich dann 99·1% umgelagert. Für die Umwandlungs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2417 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 173 u. folg. (1909).

geschwindigkeit gelten ähnlich verwickelte Verhältnisse, wie sie auf S. 87—89 beschrieben wurden.

Der Gehalt an *NaCl* und *KCl* übte also in den früher besprochenen Versuchen nur einen sehr geringen Einfluss aus. Es wurde die Umwandlungsgeschwindigkeit bei Gegenwart verschiedener Neutralsalze in verschiedenen, zum Teil recht grossen Konzentrationen untersucht. Bei allen ergab sich eine wenn auch geringe Zunahme der Konstante k. Als Beispiele seien folgende Versuche mit *KCl* angeführt.

Tabelle 13.

$t = 25{\cdot}4^{\circ}$ (ε-Chloramylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0422; $(NaOH)_0 = 0{\cdot}0862$.

Konzentration des Salzes Mole im Liter	k
$\frac{1}{\infty}$	0·0075
0·225	0·0080
0·450	0·0085
2·28	0·0105

Ähnlich waren die Ergebnisse bei KNO_3, K_2SO_4 und $KCNS$. Die Unterschiede waren zu gering, als dass man mit Sicherheit die „lyotrope"[1]) Folge:

$$SO_4 > Cl > NO_3 > CNS$$

hätte erkennen können; allerdings war die Beeinflussung durch *CNS* und NO_3 merklich geringer als durch *Cl*.

In alkoholischer Lösung verlief die Umwandlung sehr viel langsamer. In einer Lösung, die 0·0422-mol. bezüglich des Aminsalzes, 0·0862-norm. bezüglich des *NaOH* war und 59·68 Volum-$^0/_0$ Alkohol enthielt, war die Konstante 0·0028, bei 91·22 Volum-$^0/_0$ Alkohol 0·0010, während sie bei der gleichen *NaOH*-Konzentration in Wasser ja den Wert 0·0065 hatte. —

Zu den oben angestellten Rechnungen musste man die Stärke des ε-Chloramylamins kennen. Der Wert der Dissociationskonstante liess sich mit einiger Wahrscheinlichkeit einschätzen: bei den Fettsäuren erhöht der Ersatz eines Wasserstoffs durch Chlor die Konstante, und zwar zunehmend weniger, je weiter das Chlor von der Carboxylgruppe entfernt ist; die Konstante der Buttersäure[2]) ist etwa $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$, die der α-Chlorbuttersäure[3]) $1{\cdot}4 \,.\, 10^{-3}$, die der β-Chlorbuttersäure[3]) $9 \,.\, 10^{-5}$, die der γ-Chlorbuttersäure[3]) $3 \,.\, 10^{-5}$, ferner die der Valeriansäure[4]) $1{\cdot}6 \,.\, 10^{-5}$, die der δ-Chlorvaleriansäure[3]) $2 \,.\, 10^{-5}$. Nimmt man an, dass Ersatz eines Wasserstoffs durch Chlor bei einem Amin ungefähr ebenso stark die Dissociationskonstante erniedrigt, wie er sie bei einer Säure erhöht, so müsste man für das ε-Chloramylamin bei 25° einen Wert von $5 \,.\, 10^{-4}$, bzw. einen 20 bis 30$^0/_0$ kleinern erwarten. Denn die Konstante des Isoamylamins[5]) ist bei 25° $5 \,.\, 10^{-4}$, und da sich isomere Amine in ihrer Stärke nur wenig unterscheiden, so dürfte man den gleichen — oder einen wenig kleinern — Wert für das normale Amin[6]) und einen noch etwas kleinern für das ε-Chloramylamin annehmen.

---

[1]) Siehe Höber, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **9**, 35 (1907).

[2]) Siehe Lundén, Affinitätsmessungen, S. 90.

[3]) Siehe Lundén, loc. cit. S. 91; Lichty, Lieb. Ann. **319**, 369 (1901).

[4]) Siehe Lundén, loc. cit. S. 102.

[5]) Siehe Lundén, loc. cit. S. 88.

[6]) Siehe Lundén, loc. cit. S. 88.

Es schien aber nötig zu sein, diese Extrapolation zu prüfen, da die Basen sich doch meist weniger regelmässig verhalten als die Säuren. Ein Versuch, den Wert der Konstanten aus der Hydrolyse des Chlorhydrats nach der Indikatorenmethode[1]) zu bestimmen, schlug fehl: man erhielt mit verschiedenen Indikatoren zu kleine Werte der Konstanten, sowohl beim Aminchlorhydrat wie auch bei dem Piperidinchlorhydrat.

Man musste daher den Wert mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen zu erhalten suchen. Da man mit dem freien Amin wegen seiner Unbeständigkeit schwer arbeiten kann, wurde folgendermassen verfahren: Man setzt das Amin aus seiner Chlorhydratlösung mit einer genau äquivalenten $NaOH$-Lösung in Freiheit und misst die Leitfähigkeit der kochsalzhaltigen Lösungen. Wenn man bei 0° arbeitet, ist der durch die Umwandlung des Amins bedingte Fehler zu vernachlässigen, denn nach der Tabelle 10 lagern sich in 200 Minuten etwa 5% um, in 20 bis 30 Minuten also ungefähr 0·7%, was auf die Leitfähigkeit verhältnismässig wenig ausmachen wird; wenn auch stark dissociiertes Piperidinchlorhydrat aus dem wenig dissociierten Amin entsteht, so verschwindet doch anderseits auch OH'-Ion, so dass die Änderung der Leitfähigkeit im ganzen nicht so sehr gross sein wird.

Trotzdem war die Leitfähigkeit nach dem Vermischen der reagierenden Lösungen nicht gleich konstant, sondern nahm in der Mehrzahl der Versuche um einige Prozent ab, bis nach etwa 15 bis 20 Minuten ein Wert erreicht wurde, der sich längere Zeit nur wenig änderte. Man darf wohl vermuten, dass es sich um Störungen handelt, die vor allem durch die Erwärmung der reagierenden Lösungen bedingt sind, und dass der nach einiger Zeit erreichte konstante Wert der richtige, bei der betreffenden Temperatur gültige ist.

Die Leitfähigkeit der $NaCl$-Lösungen verschiedener Konzentration wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen gemessen und von der Leitfähigkeit der gesamten Lösung abgezogen. Um die Widerstandskapazität des Gefässes zu erhalten, wurde der Widerstand einer $^1/_{20}$-norm. $NaCl$-Lösung mit ihrer spezifischen Leitfähigkeit bei 0° multipliziert; letztere wurde mit dem Temperaturkoeffizienten von Déguisne[2]) und dem Werte $\varkappa_{18}$ von Kohlrausch und Maltby[3]) berechnet.

Zur Berechnung der Dissociationskonstante braucht man noch das λ_∞ des Amins bei 0°. Als wahrscheinlicher Wert wurde 134 angenommen: 118 als Beweglichkeit des OH'-Ions bei 0° und 16 als die des Aminkations; für letzteres ergibt sich nämlich bei 25° ein Wert von etwa 33, wenn man die Angaben Bredigs[4]) über die Beweglichkeiten isomerer Kationen und über den Einfluss, den der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor ausübt, berücksichtigt. Bei einem Temperaturkoeffizienten von 0·02 (vielleicht zu klein!) ergibt sich bei 0° 16. Zu dem gleichen Wert von 134 gelangt man, wenn man von dem Wert λ_∞ einer Säure mit gleich viel Atomen, 237[5]) bei 0°, die Differenz der Beweglichkeiten vom H- und OH'-Ion ($222 - 118 = 104$) abzieht.

Sonst bedarf die nachfolgende Tabelle keiner Erläuterung.

---

[1]) Siehe u. a. Salm, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 471 (1907); **63**, 83 (1908).
[2]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen, S. 755.
[3]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffers Tabellen, S. 744.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 247 und 272 (1894).
[5]) Lundén, loc. cit. S. 9.

Tabelle 14.

c	λ	α	$K_A = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ bei 0°
0·01111	20·81	0·1553	$3{\cdot}2 \, . \, 10^{-4}$
0·02000	19·37	0·1445	$4{\cdot}9 \, . \, 10^{-4}$ (?)
0·03333	13·08	0·0976	$3{\cdot}5 \, . \, 10^{-4}$
0·05000	9·95	0·0743	$3{\cdot}0 \, . \, 10^{-4}$

Man kann danach wohl für 0° einen Wert von etwa $3 \, . \, 10^{-4}$ annehmen. Für die oben durchgeführten Messungen bedarf man des Wertes bei 25°. Die Zunahme der Dissociationskontante mit der Tempera'ur beträgt z. B. beim Ammoniak etwa 30% zwischen 0 und 25° [1]). Im allgemeinen ist die Zunahme bei stärkern Basen kleiner[1]); nimmt man eine Zunahme von 25% an, so gelangt man zu einem Wert zwischen 3·5 und $4 \, . \, 10^{-4}$. Wir überzeugten uns, dass beide Werte zu einer etwa gleich guten Übereinstimmung der k'-Werte (S. 88) führten.

II. Die Umwandlung des δ-Chlorbutylamins in Pyrrolidinchlorhydrat.

Die Darstellung des δ-Chlorbutylaminchlorhydrats war schwieriger als die des Amylaminderivats; weil das Pyrrolidin nicht käuflich ist, kann man die Methode von v. Braun[2]) nicht anwenden, sondern muss den von Gabriel[3]) gefundenen Weg einschlagen.

Ein selbstbereitetes Präparat wurde zu Vorversuchen verwendet. Die im nachfolgenden ausgeführten Versuche wurden mit einem von Schuchardt hergestellten Präparat ausgeführt, das mehrfach aus möglichst wenig heissem Amylalkohol unter Zusatz von Essigsäureäthylester umkristallisiert worden war. Es war rein weiss und kristallinisch. Leider ist das δ-Chlorbutylaminchlorhydrat so hygroskopisch, dass seine Zusammensetzung nicht durch Bestimmung des Gehaltes an Chlorion geprüft werden konnte. Wir mussten uns damit begnügen, uns zu überzeugen, dass das Präparat qualitativ dieselben Eigenschaften hatte wie das von Gabriel beschriebene.

Auch hier geht die Umwandlung des δ-Chlorbutylamins in Pyrrolidinchlorhydrat zweifellos glatt und quantitativ vor sich. Dies lässt sich einmal daran zeigen, dass sich die Chlorionkonzentration verdoppelt. Eine Lösung von δ-Chlorbutylaminchlorhydrat war 0·03978-norm. bezüglich Chlorion; mit einem Überschuss von $NaOH$ eingedampft, ergab sich eine Chlorionkonzentration von 0·07956; ein anderer Teil der

---

[1]) Lundén, loc. cit. S. 87.

[2]) v. Braun und Beschke, Ber. d. d. chem. Ges. **39,** 4119 (1906).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 3231 (1891); siehe auch Lohmann, Ber. d. d. chem. Ges. **24,** 2631 (1891).

Lösung, die 90 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, ergab eine Chlorionkonzentration von 0·07903.

Ferner wurde nachgewiesen, dass sich quantitativ aus dem δ-Chlorbutylamin eine flüchtige Base bildet. Eine 0·1390-norm. Lösung von δ-Chlorbutylaminchlorhydrat wurde mit Natronlauge so lange behandelt, bis sich die Chlorionkonzentration verdoppelt hatte; dann wurde das Pyrrolidin mit Wasserdämpfen in titrierte Salzsäure übergetrieben und zurücktitriert. Aus der so gefundenen Menge Pyrrolidin berechnete sich die ursprüngliche Konzentration der δ-Chlorbutylaminchlorhydratlösung zu 0·1379.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung wurde ganz wie im Falle des Chloramylamins verfolgt. Sie war aber so viel grösser, dass die Versuche bei 25° ziemlich unsicher sind. In der nachfolgenden Tabelle ist das k wieder nach der Gleichung erster Ordnung $k = \frac{1}{z} \ln \frac{a}{a-x}$ berechnet.

Tabelle 15.

$t = 25°$; (δ-Chlorbutylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0514; $(NaOH)_0$ = 0·0862.

z (in Minuten)	x	k
2	3·51	0·36
3	5·33	0·49
5	6·34	0·50
7	6·56	0·43
8	6·74	0·46
∞	6·91	—
		0·45

Ein weiterer Versuch mit einem nicht so sorgfältig umkristallisierten Präparat ergab ein $k = 0{\cdot}50$.

Es wurden dann noch Versuche bei 0° angestellt. Wegen der am Anfang der Reaktion sich geltend machenden Störung durch die Konzentrations- und Reaktionswärme wurde die Konstante von der ersten Titration an gerechnet.

Tabelle 16.

$t = 0°$; (δ-Chlorbutylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0308; $(NaOH)_0$ = 0·0862.

z (in Minuten)	x	k
11	3·92	—
20	5·43	0·023
29	6·68	0·023
39	7·63	0·022
56	8·50	0·018
∞	12·20	—
		0·021

Eine weitere Versuchsreihe mit einem nicht so weit gereinigten Präparat ergab bei einem (δ-Chlorbutylaminchlorhydrat)$_0$ = 0·0552 und einem $(NaOH)_0$ = 0·0862 eine Konstante von 0·023.

Auch hier wieder ein grosser Temperaturkoeffizient; für 0 und 10° würde er sich zu etwa 3·6 berechnen. Nimmt man an, dass auch hier die Arrheniussche Formel gilt, so hat man ein A gleich etwa 10000.

B. Theoretischer Teil.

Drei Punkte sind bei der Kinetik dieser Umwandlungen von allgemeinerem Interesse: es sind erstens Fälle, die durchaus den von Halban charakterisierten, einfachen Reaktionen entsprechen, sie gehören ferner zu einem gewissen wichtigen Typus, zu dem z. B. auch die Umwandlungen der Hantzschschen Pseudosäuren und -basen gehören, und sie stehen schliesslich in Beziehung zur Baeyerschen Spannungstheorie.

Was den ersten Punkt betrifft, so hat Halban[1]) bekanntlich die Regel aufgestellt, dass wahrhaft monomolekulare Reaktionen einen auffallend grossen Temperaturkoeffizienten haben. Unter wahrhaft monomolekularen Reaktionen versteht man solche, bei denen die erste Ordnung nicht etwa dadurch herauskommt, dass die Konzentrationen der andern reagierenden Stoffe praktisch konstant bleibt (wie es z. B. bei der Zuckerinversion der Fall ist), sondern bei denen tatsächlich nur ein Stoff seine Konzentration ändert. Man hat bei solchen Reaktionen, wenn sie wirklich erster Ordnung sind, Grund, anzunehmen, dass sie nicht etwa auf der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülarten beruhen, sondern dass das Molekül selbst Veränderungen erleidet, sei es, dass es zerfällt oder sich durch intramolekulare Umlagerungen in ein isomeres Molekül verwandelt.

Die Umwandlung des δ-Chlorbutylamins in Pyrrolidinchlorhydrat und des ε-Chloramylamins in Piperidinchlorhydrat haben nun durchaus den Charakter solcher wahrhaft monomolekularer Reaktionen. Sie verlaufen nach der ersten Ordnung und haben sehr grosse Temperaturkoeffizienten: die Konstante der Arrheniusschen Formel A ist ja für das Butylamin gleich 10000, für das Amylamin gleich 10440, während nach einer Zusammenstellung Halbans die A-Werte der bisher untersuchten, wahrhaft monomolekularen Reaktionen zwischen 11000 und 18000 liegen.

Man wird aus diesen Tatsachen umgekehrt schliessen, dass man hier tatsächlich die Umwandlung je der beiden Isomeren ineinander,

[1]) Loc. cit. S. 91.

nicht irgend welche Zwischenreaktionen misst. Es steht ferner im Einklang mit dieser Auffassung, dass die genannten Reaktionen — soweit die jetzigen Versuche reichen — gegenüber einer Beeinflussung durch Katalysatoren wenig empfindlich sind.

Nach Halban kann man nun bei solchen wahrhaft monomolekularen Reaktionen mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit auf Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion, ihren Gleichgewichtskonstanten und den Löslichkeiten der verschwindenden und entstehenden Stoffe schliessen[1]). Leider sind in den untersuchten Fällen dem zwei Umstände hinderlich: die verschwindenden Stoffe, die Chloramine, sind so labil, dass man kaum sicher ihre Löslichkeit bestimmen kann; ferner liegen die Gleichgewichte völlig zugunsten der entstehenden Stoffe, der heterozyklischen Verbindungen, so dass von einer Messung der Gleichgewichtskonstanten und der Geschwindigkeitskonstanten der Gegenreaktion keine Rede ist. Wir hoffen aber doch, vielleicht bei α-substituierten Abkömmlingen von Halogenaminen, Fälle zu finden, bei denen das Gleichgewicht messbar ist, und die Stoffe so stabil sind, dass man auch ihre Löslichkeiten bestimmen kann. Da die Umwandlung, wie oben erwähnt, exotherm ist, so werden die Aussichten bei höherer Temperatur günstiger. Es sei dann noch folgendes bemerkt: das ε-Chloramylamin lagert sich in Wasser rascher um als in Alkohol; nach van 't Hoff und Halban kann man daraus zunächst schliessen, dass entweder das Amin in Wasser viel weniger löslich ist als in Alkohol oder umgekehrt, das Piperidinchlorhydrat in Wasser viel löslicher als in Alkohol. Wir überzeugten uns, dass das letztere tatsächlich der Fall ist. —

Die untersuchten Reaktionen gehören einem Typus an, den man etwa folgendermassen allgemein charakterisieren kann:

Salz der Base A (bzw. Säure A) + Base B (bzw. Säure B) =
Salz der Base B (bzw. Säure B) + Base A (bzw. Säure A),
Base A (bzw. Säure A) = Isomere.

Man misst natürlich nur die Geschwindigkeit der zweiten Reaktion, da die erste als Ionenreaktion sehr schnell verläuft. Die erste Gleichung ist nur hingeschrieben worden, um anzudeuten, dass das Salz der Base A (bzw. Säure A) unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen durchaus beständig ist.

Es gehören zu diesem Typus all die Vorgänge, die Hantzsch als „langsame Neutralisationen“ bezeichnet, die Reaktionen der Pseudobasen

[1]) Siehe auch Dimroth, Lieb. Ann. **377**, 129 (1910).

und -säuren, zu denen man die Umwandlungen der Farbstoffbasen, die Vorgänge beim Umschlagen der Indikatoren u. a. rechnen kann, die Umlagerungen der echten, farbigen Cyanide in farblose Hydrocyanide u. a. m. Quantitative Messungen über die Geschwindigkeit dieser Umwandlungen liegen nicht in grosser Zahl vor. Hantzsch und Kalb[1]), sowie Hantzsch und Osswald[2]) massen sie mit Hilfe der Änderung der Leitfähigkeit für das Methylphenylacridiniumhydrat, die Auramin-, Brillantgrün-, Kristallviolett-, Pararosanilinbase und das Pararosaniliniumcyanid. Ihre Resultate wurden von Gerlinger[3]) und neuerdings wieder von W. J. Müller[4]) berechnet. Letzterer bestimmte nach der gleichen Methode die Umlagerungsgeschwindigkeit der Base, die den von Kehrmann[5]) gewonnenen Salzen des 3—6-Dimethoxyphenylxanthoniumcarbonsäuremethylesters zugrunde liegt: ein besonders interessanter Fall, da es sich um ein starke, stickstofffreie Base handelt. Mit dem Kolorimeter haben dann Sidgwick und Moore[6]), sowie Sidgwick und Rivett[7]) die Kinetik der Umwandlung der Brillantgrün- und Malachitgrünbase, sowie der Base [*p*-Aminofuchsonimonium von Baeyer und Villiger[8])], die die farbigen Salze des Diaminotriphenylcarbinols bildet, verfolgt.

In all diesen Fällen — vom letzten abgesehen — unterscheidet sich der Reaktionsverlauf recht auffallend von dem in unsern Fällen gefundenen: die Reaktion ist zweiter Ordnung, proportional der Konzentration des Farbstoffs und der des Hydroxylions. Bei den Versuchen von Sidgwick und seinen Mitarbeitern ist das Alkali so sehr im Überschuss, dass man die Reaktion bezüglich des Farbstoffs nach der ersten Ordnung berechnen kann; die Konstante ist aber proportional der Alkalikonzentration. Nur beim Diaminotriphenylcarbinol steigt die Konstante weit schwächer als die Alkalikonzentration, wenn auch stärker als bei der Umwandlung der Chloramine.

Folgende, schon von Sidgwick und Rivett angestellte Überlegung klärt die hier auftretenden Verschiedenheiten auf: man hat mit zwei Reaktionsmöglichkeiten zu rechnen, entweder bilden das Kation der Base und das Hydroxylion zuerst die undissociierte Base, und diese

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3109 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 278 (1900).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3958 (1904).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2609 (1910).
[5]) Lieb. Ann. **372**, 287 (1910).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 385 (1907); Journ. chem. Soc. **95**, 889 (1909).
[7]) Journ. chem. Soc. **95**, 899 (1909).
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2863 (1904).

wandelt sich in das Isomere um, oder Kation und Hydroxylion treten unmittelbar zum Isomeren zusammen. Bezeichnen (B) die Konzentration der gesamten Base, (B_u) die der undissociierten Base, $(B^{\cdot})$ die des Kations, so hat man entweder:

$$B^{\cdot} + OH' = B_u,$$
$$B_u = \text{Isomere},$$

oder:

$$B^{\cdot} + OH' = \text{Isomere}.$$

Zunächst Fall 1. Man misst die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$+\frac{d\,(\text{Isom.})}{dz} = k(B_u). \tag{a}$$

Die undissociierte Base steht im Gleichgewicht mit ihrem Kation und dem OH'-Ion; also:

$$(B_u) = \frac{1}{K}(B^{\cdot})(OH'). \tag{b}$$

Wie hängt (B_u) mit der Gesamtkonzentration (B) zusammen, und was macht die Stärke der Base aus? Man hat, wie leicht einzusehen ist:

$$(B_u) = \frac{(B)(OH')}{K + (OH')}. \tag{c}$$

Ist K klein, die Base schwach, so kann man K neben OH' vernachlässigen, es ist (B_u) praktisch gleich (B) und demgemäss:

$$+\frac{d\,(\text{Isom.})}{dz} = k(B), \tag{d}$$

d. h. eine Reaktion erster Ordnung.

Ist K gross, die Base stark, so wird man eher (OH') neben K vernachlässigen können, d. h.:

$$(B_u) = \frac{1}{K}(B)(OH') \tag{e}$$

proportional der gesamten Basenkonzentration und der des OH'-Ions. Daraus folgt:

$$+\frac{d\,(\text{Isom.})}{dz} = k'(B)(OH'), \tag{f}$$

d. h. eine Reaktion zweiter Ordnung.

Die zweite Möglichkeit, dass:

$$B + OH' = \text{Isomere},$$

unterscheidet sich nun formal nicht von der ersten. Es ist jetzt:

$$\frac{d\,(\text{Isom.})}{dz} = k(B^{\cdot})(OH'),$$

und in analoger Weise wie oben:

$$(B^{\cdot}) = \frac{K(B)}{K + (OH')}.$$

Für schwache Basen, also kleines K, ist angenähert:

$$(B^{\cdot}) = \frac{K(B)}{(OH')},$$

folglich:

$$\frac{d(\text{Isom.})}{dz} = k\,K(B) = k'(B),$$

also wiederum eine Reaktion erster Ordnung. Aber man misst jetzt nicht die wahre Geschwindigkeitskonstante k, sondern k'; und es wäre $k = \frac{k'}{K}$ gross, wenn K klein.

Für starke Basen ist angenähert $(B^{\cdot}) = (B)$, folglich:

$$\frac{d(\text{Isom.})}{dz} = k(B)(OH'),$$

also wiederum zweiter Ordnung. Hier ist das k die wahre Geschwindigkeitskonstante.

Ob also die undissociierte Base oder die Ionen reagieren, lässt sich so nicht entscheiden. Wohl aber ergibt sich, dass in beiden Fällen bei den schwachen Basen der Verlauf die Reaktion angenähert erster, bei den starken zweiter Ordnung sein sollte. Dies ist tatsächlich zutreffend: die Chloramine sind schwache Basen — die Dissociationskonstante des ε-Chloramylamins ergab sich ja zu etwa $3 \cdot 10^{-4}$ bei 0° —, und die Base der Salze des Diamidotriphenylmethans ist auch sicher nicht stark, denn ihre Salze zeigen ausgesprochene Hydrolyse[1]. In den übrigen, oben genannten Fällen zeigen dagegen die anfänglichen Leitfähigkeitswerte nach Zusatz des Alkalis zum Farbstoff unzweideutig, dass man es mit starken Basen zu tun hat, die in grossen Verdünnungen praktisch vollständig dissociiert sind.

Aber die oben erwähnten Versuche über die Umwandlung des ε-Chloramylamins bei äquivalenter $NaOH$-Konzentration und bei Gegenwart von Ammoniak lassen sich nur so einfach und quantitativ erklären, unter der Annahme, dass sich die undissociierte Base umlagert. Hier hat man also einen Fall, bei dem man sich zugunsten der ersten Annahme entscheiden muss.

Es ist danach wohl wahrscheinlich, dass auch in den andern Fällen die nicht dissociierte Base sich umlagert[2].

Sidgwick und Rivett versuchen im Fall ihrer schwachen Base, des Diaminotriphenylmethans, nach Gleichung c die geringe Abhängigkeit von der Alkalikonzentration zu erklären. In unserm Falle zeigt

[1]) Sidgwick u. Rivett, Journ. chem. Soc. **95**, 903 u. f. (1909).

[2]) Siehe auch die Überlegungen von Sidgwick und Rivett, Journ. Chem. Soc. **95**, 901—903 (1909).

sich, dass das K des ε-Chloramylamins zu klein ist, um die beobachtete Abhängigkeit von der OH'-Konzentration verständlich zu machen. Diese dürfte daher wohl vor allem als „lyotrope“ Wirkung oder Neutralsalzeffekt aufzufassen sein.

Man könnte noch fragen: Lagert sich das Aminhydrat oder das freie Amin um? Mit den jetzigen Mitteln lässt sich diese Frage kaum beantworten. Dass das Wasser fraglos eine Rolle bei der Reaktion spielt, geht aus dem Bestehen der Neutralsalzwirkungen hervor, die man ja unzweifelhaft auf Beeinflussung der Hydratation wird zurückführen müssen. Sie sind in unserm Fall zu wenig charakteristisch und ausgesprochen, um irgendwelche Schlüsse zu erlauben. —

Baeyer[1]) hat bekanntlich auf Grund räumlicher Überlegungen die Erwartung ausgesprochen, dass bei den Polymethylenringen der Fünf- und Sechsring besonders stabil sein würden und der Fünfring noch stabiler als der Sechsring. Man weiss, dass sich diese Erwartungen in vielen Hinsichten bestätigt haben[2]). Über die Stereochemie des Stickstoffs herrscht noch nicht solche Klarheit, dass man eindeutig anzugeben vermöchte, wie man die Baeyersche Spannungstheorie ändern muss, um sie auf die stickstoffhaltigen Polymethylenverbindungen der Piperidinreihe anzuwenden. Aus vielen Gründen ist es aber nicht wahrscheinlich, dass die notwendigen Abänderungen sehr wesentlicher Art sein werden.

Gerade bei den von uns untersuchten Reaktionen hat die synthetische Chemie gezeigt, dass die Baeyersche Spannungstheorie sich erfolgreich anwenden lässt. Nur bei dem δ-Halogenbutylamin und ε-Halogenamylamin findet man die glatte rasche Umlagerung, also bei der Bildung des Fünf- und des Sechsringes. Beim γ-Chlor- (bzw. Brom-) propylamin und dem β-Chlor- (bzw. Brom-)äthylamin bestanden die Reaktionsprodukte nur zum geringen Teil aus dem Vierring Trimethylenimin und dem Dreiring Äthylenimin, zum andern aus Basen von höherm Molargewicht[3]). v. Braun[4]) hat neuerdings dieselbe Reaktion beim ζ-Chlor- (bzw. Brom-) hexylamin untersucht und hat aus den Reaktionsprodukten nur wenig Hexamethylenimin erhalten, in grösserer Menge eine polymere Base. Und Gabriel[5]) fand, dass das η-Chloroktylamin

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2277 (1885).

[2]) Siehe Werner, Lehrb. d. Stereochemie, S. 352 ff.

[3]) Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2664 (1888); Gabriel und Weiner, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2676 ff. (1888).

[4]) v. Braun und Steindorff, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3083 (1905); v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2853 (1910).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 358 (1910).

unter seinen Versuchsbedingungen keine Neigung zeigt in einen Achtring überzugehen.

Es sind auch Andeutungen dafür vorhanden, dass der Fünfring sich leichter bildet als der Sechsring. Willstätter[1]) fand, dass das Dibromid, bzw. -jodid des sogen. Dimethylpiperidins

$$\left(H_2C \overset{}{=} \underset{H}{C} - (CH_2)_3 N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right),$$

bei denen sowohl Gelegenheit zur Schliessung des Fünfrings wie des Sechsrings wäre, zu Pyrrolidinderivaten sich umlagern.

Nach unsern Versuchen bildet sich nun tatsächlich der Fünfring viel rascher als der Sechsring, wie die nachfolgende Tabelle zeigt.

Tabellle 17.

Stoff	t	k	$\frac{k_{\delta\text{-Chlorbutylamin}}}{k_{\varepsilon\text{-Chloramylamin}}}$
δ-Chlorbutylamin $[(NaOH)_0 = 0{\cdot}0862]$	0°	0·021	72
ε-Chloramylamin $[(NaOH)_0 = 0{\cdot}3456]$	0°	0·00029	
δ-Chlorbutylamin $[(NaOH)_0 = 0{\cdot}0862)$	25°	0·45	69
ε-Chloramylamin $[(NaOH)_0 = 0{\cdot}0862)$	25°	0·0065	

Nun ist aber folgendes zu bedenken: Will man eine Brücke schlagen von der stereochemisch gewonnenen Anschauung über die Stabilität zu der von der chemischen Statik definierten Grösse, so ist es die Gleichgewichtskonstante, die man vergleichen muss, nicht die Geschwindigkeitskonstanten. Nimmt man an — was sich in zahlreichen Fällen bestätigt hat —, dass die Gleichgewichtskonstante gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten ist, und sind K_5, K_6 die Gleichgewichtskonstanten für die Umwandlung der Kette in den Fünf-, bzw. Sechsring, k_{K_5}, k_{K_6} die Geschwindigkeitskonstanten für die Aufspaltung der Ringe, k_{R_5}, k_{R_6} die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der Ringe, so sollten $K_5 = \frac{k_{K_5}}{k_{R_5}}$ und $K_6 = \frac{k_{K_6}}{k_{R_6}}$ mit den Werten der Baeyerschen Spannung parallel gehen, also $K_5 < K_6$, da die Spannung bei der Schliessung des Fünfrings kleiner als bei der des Sechsrings; es genügt daher nicht, dass $k_{R_5} > k_{R_6}$, es muss auch $k_{K_5} \leqq k_{K_6}$ sein.

Unter den wenigen kinetischen Messungen über die Aufspaltung von Ringen kommen in diesem Zusammenhang vor allem die von Miolati und seinen Mitarbeitern[2]) in Betracht. Sie fanden, dass das Glutarimid:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 365 (1900).

[2]) Atti d. R. Acc. d. Lincei 1894 I. 515 [Ref.: Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 557 (1894)]; Miolati und Longo, Atti d. R. Acc. d. Lincei **1894**, I. **597** [Ref.: Ber. d. d. chem. Ges. **27, 784** (1894)]; Atti d. R. Acc. d. Lincei **1895**, I. 351 [Ref.: Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 600 (1895)].

$$H_2C\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!\!>NH$$

viel rascher durch Alkalien aufgespalten wird wie das Succinimid:

$$\begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix}\!\!\!>NH;$$

die Konstante zweiter Ordnung bei 25° war für erstern Stoff 0·251, für den zweiten 0·00238, also etwa 105mal grösser. Nimmt man an, dass die Reihenfolge für die Reduktionsprodukte der beiden Imide, Piperidin und Pyrrolidin, erhalten bleibt, so wäre zu erwarten, dass $k_{K_5} < k_{K_6}$. Dies mit unsern Ergebnissen bezüglich des Ringschlusses vereinigt, würde zu einer sichern Bestätigung der Baeyerschen Hypothese führen, weil dann:

$$K_5 = \frac{k_{K_5}}{k_{R_5}} < K_6 = \frac{k_{K_6}}{k_{R_6}} \text{ wäre.}$$

Von Interesse ist noch die Frage: Wie gross sind wahrscheinlich die Geschwindigkeitskonstanten des Ringschlusses bei den andern Chloraminen? Aus den Angaben von Gabriel und Weiner[1]), sowie von v. Braun[2]) geht unzweideutig hervor, dass die Umwandlung der γ-Halogenpropylamine und ζ-Halogenhexylamine viel langsamer vor sich geht als die der Butyl- und Amylamine. Eine Messung der Geschwindigkeitskonstanten dürfte wegen der vorhandenen Neben-, bzw. Folgereaktionen schwierig sein. Auf Grund von Überlegungen, die noch allzu hypothetisch sind, um hier ausgeführt zu werden, möchte man voraussagen, dass z. B. die Konstante k_{R_4} für das γ-Chlorpropylamin bei 25° etwa 0·003, bei 0° etwa 0·0001 sein wird, und etwa ebensogross die Konstante k_{R_7} für das ζ-Chlorhexylamin.

Zusammenfassung.

1. Es wurde nachgewiesen, dass die Reaktionen

δ-Chlorbutylamin = Pyrrolidinchlorhydrat und

ε-Chloramylamin = Piperidinchlorhydrat

im Sinne der Ringbildung quantitativ verlaufen.

2a. Wurde starkes Alkali zu den Chloraminchlorhydraten im Überschuss zugegeben, so verliefen die Reaktionen nach der ersten Ordnung bezüglich des Amins; beim ε-Chloramylamin wurde gezeigt, dass die Konstante erster Ordnung nur wenig mit der Alkalikonzentration ansteigt (um etwa 50%, während die Alkalikonzentration auf das 25fache steigt).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2676 (1888).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3090 (1905).

b. Wurde zu der ε-Chloramylaminchlorhydratlösung starkes Alkali in äquivalenter Konzentration zugegeben, so liess sich der Verlauf der Reaktion unter der Annahme berechnen, dass sich nur das undissociierte Amin umlagert, und die gebildete Salzsäure sich nach dem Massenwirkungsgesetz zwischen Amin und Piperidin verteilt.

c. Wurde das ε-Chloramylamin mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, so verlief die Reaktion langsamer; es entsprach die Umwandlungsgeschwindigkeit am Anfang ungefähr der Konzentration an nichtdissociiertem Amin, die gemäss der Verteilung der Salzsäure zwischen Amin und Ammoniak anwesend sein musste.

3. Neutralsalze erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit (um etwa 50 % in 2—3-norm. Lösung); Alkohol verlangsamt sie (in 90 %igem Alkohol ist die Konstante etwa ein Drittel von der im Wasser).

4. Die Temperaturabhängigkeit ist gross; der sogen. Temperaturkoeffizient für 10° ist zwischen 0 und 10° 3·6 für das Butylamin, 3·9 für das Amylamin; für letzteres gilt zwischen 0 und 40° die Arrheniussche Formel:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B.$$

5. Die Dissociationskonstante des ε-Chloramylamins ergab sich aus Leitfähigkeitsmessungen bei 0° zu etwa $3 \cdot 10^{-4}$.

6. Es wurde eine Methode ausprobiert, die auf einige Prozente das Piperidin als schwerlösliches Piperidinpikrolonat zu bestimmen erlaubt.

7. Die Geschwindigkeitskonstante der Ringbildung ist beim δ-Chlorbutylamin etwa 70 mal grösser als beim ε-Chloramylamin; mit gewissen Einschränkungen darf dies als Bestätigung der Baeyerschen Spannungstheorie gelten.

8. Es wurde allgemein der Fall erörtert, dass labile Basen in ihre Isomeren übergehen. Die formale Betrachtung lehrt, dass nicht zu unterscheiden ist, ob die undissociierten Basen oder die Ionen reagieren; aber die unter 2b und c erwähnten Ergebnisse führen dazu, dass im Fall der Chloramine sich die undissociierte Base umlagert. Dagegen zeigt die formale Betrachtung, dass, welcher Art der Verlauf auch sein mag, bei starken Basen ein grosser Einfluss der OH'-Konzentration und demgemäss ein Reaktionsverlauf zweiter Ordnung, bei schwachen Basen ein kleiner Einfluss der OH'-Konzentration und demgemäss ein Reaktionsverlauf erster Ordnung zustande kommt.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Dezember 1910.

Dilatometrische Untersuchungen bei den hydrolytischen Spaltungen.

Von

G. Galeotti.

(Aus dem Institut für allgemeine Pathologie der K. Universität Neapel.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 10.)

Nach den Grundsätzen der Thermodynamik wird die Summe der Energie, die ein beliebiges System besitzt, auch durch das Volumen des letztern bestimmt, und man kann im allgemeinen sagen, dass bei jeder Umwandlung von Energie auch eine Volumänderung eintritt; diese Veränderungen sind jedoch in den kondensierten Systemen so gering, dass sie gewöhnlich ganz unberücksichtigt bleiben.

Die bisher ausgeführten dilatometrischen Untersuchungen betreffen speziell die Zustandsveränderung gewisser Substanzen, wie z. B. das Gefrieren einer Flüssigkeit oder das Schmelzen eines festen Körpers, die Umwandlung von Kristallen aus einem Typus in den andern (van 't Hoff) usw. — Ferner kennt man die Modifikationen des molekularen Volumens der gelösten Substanzen, wenn chemische Reaktionen von verschiedener Natur in ihnen eintreten; aber diese Untersuchungen wurden mit indirekten Methoden angestellt, die auf den Bestimmungen des spezifischen Gewichts und des molekularen Volumens beruhen (siehe die Untersuchungen von Kopp, Lossen, R. Schiff, Schröder, Ostwald, das sogenannte System von J. Traube).

Sehr spärlich sind dagegen die Untersuchungen, die zu dem Zwecke angestellt wurden, die Volumschwankungen direkt zu messen, welche in einer Flüssigkeit eintreten können, wenn darin eine Reaktion mit langsamer Geschwindigkeit so stattfindet, dass die dilatometrischen Bestimmungen gerade die Reaktionsgeschwindigkeit repräsentieren können.

Derartige Untersuchungen lassen sich sehr wohl bei einigen katalytischen Vorgängen und bei den wahren Enzymgärungen anstellen, und von diesem Gedanken geleitet, habe ich die Experimente gemacht, über welche ich im folgenden berichten will.

Untersuchungsmethode.

Ich fasse die wichtigsten Angaben über die von mir befolgte Technik kurz zusammen.

Ich verwendete die gewöhnlichen Dilatometer; bei ihnen enthielt die Ampulle etwa 12 ccm Flüssigkeit, und die Gaskapillare entsprach einem von 0·008—0·009 pro Zentimeter. Diese (50 cm langen) Kapillaren, wie auch die Ampulle waren, mit Quecksilber kalibriert. Nachdem die Dilatometer gefüllt worden waren, wurden ihre Enden zugeschmolzen. Die Dilatometer selbst tauchten fortwährend in Thermostaten mit einer Glaswand ein, in welchen die Temperatur keine grössern Schwankungen als $^1/_{20}{}^0$ ausgesetzt war.

Die Vermischung der gärungsfähigen Substanz mit dem Katalysator wurde unmittelbar vor der Füllung vorgenommen: beide Flüssigkeiten wurden vor der Vermischung auf die Temperatur erwärmt, bei welcher das Experiment gemacht wurde.

Sodann war es vor allem von Wichtigkeit, das Anfangsvolumen der Flüssigkeit festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das rasch vorbereitete Dilatometer sofort in den Thermostaten versenkt, und dann wurden die Verschiebungen des Meniskus in der Kapillare verfolgt, die auf der am Dilatometer angebrachten Skala alle 30 Sekunden abgelesen wurden. Zunächst stieg der Meniskus um einige Millimeter, bis das Dilatometer die Temperatur des Thermostaten erreicht hatte; dann blieb er auf einem Maximum stehen und begann hierauf herunterzugehen. Dieses Maximum wurde bei der Feststellung des Anfangsvolumens berücksichtigt Von nun an geschahen die Ablesungen der Höhe des Meniskus in geeigneten Zeitintervallen. Die Dauer eines jeden Experiments betrug, je nach Beschaffenheit der Fälle, einige Stunden bis zu einigen Tagen.

In den folgenden Tabellen sind angegeben:

1. die Zeit, die verflossen ist, seit die Temperatur des Dilatometers das Gleichgewicht erlangte;

2. die in Zentimetern ausgedrückten Verschiebungen des Meniskus in der Kapillare;

3. die Volumschwankungen in Kubikzentimetern;

4. das tatsächliche Volumen der zum Experiment dienenden Flüssigkeit zu der in der ersten Spalte angegebenen Zeit;

5. die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit, als sie bestimmt wurden.

Die von mir untersuchten Reaktionen waren:

a. die Zuckerinversion,

b. die Katalyse des Äthylacetats.

c. die hydrolytische Spaltung der Stärke,

d. die hydrolytische Spaltung der Peptone,

e. die tryptische Verdauung des Eieralbumins, der Milch und des Blutserums.

Die Rohrzuckerlösungen wurden mit kristallisiertem Rohrzucker bereitet. Man muss die Lösung einige Minuten lang kochen, um die aufgelöste Luft daraus zu entfernen, weil sich sonst später kleine Luftblasen bilden, welche das Experiment verderben. Für jede Untersuchung wurde die Lösung frisch bereitet. Der Stärkeleim wurde aus pulverisierter feiner Stärke bereitet, die zuerst in Wasser suspendiert war. Die Suspension wurde sodann eine Viertelstunde lang im Autoklav gekocht und die Flüssigkeit durch Watte filtriert.

Für die Peptonlösung verwendete ich von Kahlbaum geliefertes Pepton siccum „Witte".

Eieralbumin, Milch und Serum wurden ohne vorhergehende weitere Manipulationen verwendet; nur wurde Toluol hinzugesetzt, um die Fäulnis zu verhindern.

Als Katalysatoren oder Fermente verwendete ich:

a. Salzsäure in genau titrierten Lösungen;

b. ein in unserm Institut nach der gewöhnlichen Methode bereitetes Invertin, d. h. Extrahierung der Bierhefe mit Chloroformwasser, Fällung mit Alkohol, Trocknen im leeren Raum. Das auf diese Weise erhaltene Pulver wurde in wenigem destillierten Wasser wieder aufgelöst;

c. ein von Prof. Belfanti vom Serotherapeutischen Institut in Mailand gütigst überlassenes Invertin;

d. ein ebenfalls von Prof. Belfanti mir zur Verfügung gestelltes Trypsin;

e. ein Extrakt von Hundspankreas in Ringerscher Flüssigkeit, der Toluol zugesetzt war.

Beschreibung der Versuche.

I. Zuckerinversion.

A. Volumänderungen von Rohrzuckerlösungen verschiedener Konzentration unter dem Einfluss gleicher Mengen HCl.

Es wurden 12-, 16-, 20-, 24-, 28-, 32%ige Lösungen verwendet. Die $H^{\cdot}$-Konzentration in ihnen betrug 0·5045 g-At. pro Liter.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt[1])

Versuch I.

Zuckerlösung 12 %. Temperatur 24·65°.

Zeit	Verschiebung dse Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen
	cm	ccm	ccm
0	0	0	12·0540
4′	0·2	0·00169	12·0523
16	0·45	0·00381	12·0502
49	0·9	0·00763	12·0464
74	1·2	0·01017	12·0439
120	1·75	0·01483	12·0392
206	2·35	0·01992	12·0341
349	2·9	0·02460	12·0294
454	3·15	0·02671	12·0273
12 h	2·2	0·02715	12·0269

Versuch II.

Zuckerlösung 16 %. Temperatur 24·70°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen
	cm	ccm	ccm
0	0	0	12·2370
6′	0·05	0·00041	12·2366
22	0·45	0·00368	12·2333
32	0·65	0·00532	12·2317
47	1·0	0·00818	12·2288
92	1·85	0·01512	12·2219
257	3·3	0·02700	12·2100
387	3·75	0·03070	12·2063
10 h	4·10	0·03354	12·2035

[1]) Behufs richtiger Schätzung der Zahlen der vorliegenden Tabellen halte ich es für zweckmässig, die folgenden Bemerkungen hinzuzufügen: Was die Verschiebungen des Meniskus in der Kapillare betrifft, so konnte ich mit Sicherheit den halben Millimeter bestimmen. Bei einigen Experimenten, bei denen die Volumabnahme geringer war, habe ich versucht, mit einer Lupe auch die Zehntelmillimeter abzuschätzen. Das Volumen eines Kubikzentimeters der Kapillare erhielt ich genau bis zur vierten Dezimalstelle, und deshalb konnte ich für das Volumen eines Millimeters die fünfte Dezimalstelle reservieren. Die Bestimmungen des Volumens der Flüssigkeit bei Beginn eines jeden Experiments sind gewiss nicht bis zur vierten Dezimalstelle genau. Ich habe sie so gelassen, weil ich sie aus der Summe des Volumens der Ampulle (genauer Wert bis zur zweiten Dezimalstelle) und des Volumens der Flüssigkeitssäule in der Kapillare erhielt, welches Volumen bis zur vierten Dezimalstelle berechnet wurde.

Versuch III.

Zuckerlösung 20 %. Temperatur 24·65°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus cm	Verminderung des Volumens ccm	Volumen ccm
0	0	0	12·23700
6′	0·1	0·00082	12·23618
20	0·6	0·00492	12·23208
38	1·1	0·00899	12·22801
52	1·45	0·01187	12·22513
146	4·15	0·03400	12·20300
341	4·5	0·03684	12·20016
451	4·8	0·03850	12·19850
10 h	4·95	0·04049	12·19651

Versuch IV.

Zuckerlösung 24 %. Temperatur 24·65°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus cm	Verminderung des Volumens ccm	Volumen ccm
0	0	0	12·1720
8′	0·2	0·00163	12·1704
22	0·75	0·00613	12·1659
37	1·25	0·01023	12·1617
86	2·65	0·02167	12·1504
140	3·7	0·03026	12·1418
170	4·15	0·03385	12·1382
295	5·1	0·04273	12·1293
335	5·35	0·04377	12·1283
385	5·55	0·04542	12·1266
505	5·7	0·04663	12·1254
11 h	5·8	0·04744	12·1246

Versuch V.

Zuckerlösung 28 %. Temperatur 24·65°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus cm	Verminderung des Volumens ccm	Volumen ccm
0	0	0	12·24800
3′	0·1	0·00082	12·24718
7	0·3	0·00245	12·24555
13	0·6	0·00492	12·23308
29	1·3	0·01065	12·23737
62	2·55	0·02084	12·23716
87	3·25	0·02660	12·22140
98	3·6	0·02948	12·21952
142	4·5	0·03680	12·21120
292	6·0	0·04920	12·19880
367	6·4	0·05240	12·19560
11 h	6·65	0·05440	12·19360

Versuch VI.

Zuckerlösung 32%. Temperatur 24·65°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus cm	Verminderung des Volumens ccm	Volumen ccm
0	0	0	12·24760
8'	0·4	0·00327	12·24443
24	1·25	0·01024	12·23736
39	1·95	0·01595	12·23165
61	2·8	0·02291	12·22469
76	3·3	0·02700	12·22060
116	4·5	0·03682	12·21078
176	5·65	0·04622	12·20138
236	6·4	0·05236	12·19524
319	6·9	0·05643	12·19117
496	7·35	0·06012	12·18748
11 h	7·5	0·06135	12·18625

Aus diesen Daten lässt sich die Veränderung berechnen, die ein Liter Rohrzuckerlösung erleidet, wenn der Zucker vollständig invertiert wird; ferner kann man, nachdem man die prozentischen Konzentrationen auf molekulare Konzentrationen zurückgeführt hat, ersehen, um wieviel das Volumen eines Liters einer 1 g-Mol enthaltenden Lösung abnimmt.

Nr. der Versuche	Prozentige Konzentration des Rohrzuckers	g-Mole des in 1 Liter Lösung enthaltenen Rohrzuckers	Abnahme des Vol. ein. Liters Lösung nach Vervollständigung der Inversion	Abnahme des Vol. ein. Liters Lösung das 1 g-Mol Rohrzucker enthält
I	12	0·351	2·25	6·42
II	16	0·468	2·80	5·99
III	20	0·585	3·31	5·65
IV	24	0·702	3·89	5·55
V	28	0·819	4·44	5·42
VI	32	0·936	5·01	5·35

Wenn man die Mittel der am meisten übereinstimmenden Werte nimmt, kann man schliessen, dass die Abnahme des Volumens um ein 1 g-Mol Rohrzucker enthaltendes Liter Lösung 5·49 ccm beträgt.

Diese Abnahme lässt sich meiner Ansicht nach nicht anders erklären, als durch die Überlegung, dass dem Lösungsmittel 1 g-Mol Wasser entzogen wird, das sich dann an der Zusammensetzung der Moleküle der aufgelösten Stoffe beteiligt. Ein Liter Lösung sollte deshalb um 18 ccm abnehmen; aber es muss eine Zunahme des molekularen Volumens der sich bei der Inversion bildenden Monosaccharide eintreten, oder, besser ausgedrückt, das Gesamtvolumen eines g-Mols Dextrose + 1 g-Mol Levulose (in Lösung) muss das Volumen eines g-Mols Rohrzucker um:

$$18 - 5{\cdot}49 = 12{\cdot}51 \text{ ccm}$$

übertreffen.

B. Einfluss der Konzentration der H-Ionen bei der Veränderung des Volumens einer Rohrzuckerlösung während der Inversion.

Bei den in den folgenden Tabellen zusammengefassten Experimenten war die Konzentration des Rohrzuckers stets dieselbe, d. h. 24 %. Die Konzentrationen der H-Ionen (Salzsäure) waren 0·1009, 0·2018, 0·3027, 0·4036, 0·5045 g-At. pro Liter. Die Temperatur war immer 24·7°.

Für alle diese Experimente habe ich den Wert von K mittels der gewöhnlichen logarithmischen Formel der Zuckerinversion berechnet, die offenbar ohne weiteres in diesem Falle angewendet werden kann. Nennen wir V_0 das Anfangsvolumen der Rohrzuckerlösung, V_i ihr Volumen am Ende der Inversion und V_n das Volumen zur Zeit t_n, so erhalten wir:

$$K = \frac{1}{t_n} \log \frac{V_0 - V_i}{V_n - V_i}.$$

Die Konstante $\log(V_0 - V_i)$ lässt sich besser, als aus dem Anfangswert (der, wie wir bald sehen werden, stets die weniger sichere Angabe ist), zugleich mit K aus einem Paar von Werten entnehmen, die im Verlauf des Experimentes festgestellt werden; nur auf diese Weise kann man eine befriedigende Übereinstimmung der andern Werte von K erhalten.

Versuch VII.

$H^{\cdot}$-Konzentration 0·1009.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·1360	—
28′	0·2	0·00163	12·1344	0·00053
88	0·6	0·00481	12·1312	0·00053
293	1·7	0·01391	12·1221	—
480	2·55	0·02086	12·1152	—
23 h	4·8	0·03928	12·0968	0·00055
33	5·45	0·04460	12·0914	—
47	5·8	0·04744	12·0886	—

Versuch VIII.

$H^{\cdot}$-Konzentration 0·2018.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·0906	—
10′	0·3	0·00245	12·0882	—
20	0·45	0·00368	12·0869	0·0012
40	0·7	0·00572	12·0849	0·0013
55	0·95	0·00777	12·0828	0·0012

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
115′	1·65	0·01350	12·0771	0·0012
187	2·4	0·01963	12·0719	0·0012
315	3·4	0·02782	12·0628	—
460	4·15	0·03395	12·0567	—
570	4·55	0·03722	12·0534	—
23 h	5·7	0·04662	12·0440	—

Versuch IX.

$H^{\cdot}$-Konzentration 0·3027.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·0906	—
12′	0·2	0·00163	12·0890	—
30	0·7	0·00572	12·0849	0·00168
45	1·55	0·01268	12·0779	—
115	2·1	0·01718	12·0734	0·00168
189	3·0	0·02454	12·0661	0·00168
335	4·15	0·03397	12·0567	0·00166
395	4·5	0·03682	12·0538	0·00169
565	5·05	0·04131	12·0493	—
23 h	5·7	0·04662	12·0440	—

Versuch X.

$H^{\cdot}$-Konzentration 0·4036.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·1734	—
23′	0·65	0·00528	12·1681	0·00241
54	1·45	0·01177	12·1616	0·00233
100	2·55	0·02070	12·1527	0·00245
200	4·05	0·03290	12·1405	0·00247
400	5·4	0·04385	12·1296	0·00250
580	5·85	0·04750	12·1259	—
23 h	6·0	0·04872	12·1247	—

Versuch XI.

$H^{\cdot}$-Konzentration 0·5045.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·1720	—
8′	0·2	0·00163	12·1704	—
22	0·75	0·00613	12·1659	0·00324

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
37′	1·25	0·01023	12·1617	0·00319
86	2·65	0·02167	12·1504	0·00321
140	3·70	0·03026	12·1418	0·00322
170	4·15	0·03385	12·1382	0·00326
295	5·1	0·04273	12·1293	—
335	5·35	0·04377	12·1283	—
385	5·55	0·04542	12·1266	—
505	5·7	0·04663	12·1254	—
11h	5·8	0·04744	12·1246	—

Die Werte der Konstanten K stimmen bei jedem Experiment ziemlich überein; dies bedeutet, dass die oben angegebene Formel wirklich anwendbar ist. Anders ausgedrückt, die Volumabnahme ist ein genaues Mass der Inversion. Die aus den Zahlen dieser Tabellen erhaltenen Kurven entsprechen vollkommen den mittels polarimetrischer Bestimmungen gefundenen Kurven der Inversion.

Fassen wir die oben erörterten Daten zusammen, so erhalten wir:

Nr. der Versuche	$H^{\cdot}$-Konzentration	Beobachtete Volumabnahme	K
VII	0·1009	0·0474	0·00053
VIII	0·2018	0·0466	0·0012
IX	0·3027	0·0466	0·0017
X	0·4036	0·0487	0·0024
XI	0·5045	0·0474	0·0032

Man sieht also, dass die Abnahme des Volumens, nach Eintritt der Inversion, unabhängig von der Konzentration der H-Ionen ist, die als Katalysatoren eingewirkt haben, und dass die Inversionskonstante K der Konzentration der H-Ionen annähernd proportional ist, wie man konstatieren kann, wenn man die Inversionsgeschwindigkeit mittels des Polarimeters bestimmt.

C. Einfluss der Temperatur.

Ausser den Bestimmungen bei 24·7° wurden gleichzeitig andere bei 38·5° und bei 39·0° mit Konzentrationen der H-Ionen von 0·1009 g-At. pro Liter und von 0·5045 g-At. pro Liter ausgeführt. Der Rohrzucker hatte stets eine Konzentration von 24%.

Versuch XII.
$H^{\cdot}$-Konzentration 0·1009. Temperatur 39·0°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·0932	—
24′	0·75	0·00719	12·0860	0·00385
66	1·9	0·01822	12·0750	0·00374
91	2·45	0·02350	12·0697	0·00385
258	4·05	0·03883	12·0544	0·00390
491	4·50	0·04315	12·0501	—
23h	4·55	0·04363	12·0496	—

Versuch XIII und XIV.
$H^{\cdot}$-Konzentration 0·5045. Temperatur 38·50°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·1295	—
2′	0·1	0·00081	12·1287	0·02320
11	1·7	0·01380	12·1157	0·02320
25	3·1	0·02532	12·1042	—
86	4·3	0·03492	12·0946	—
298	4·35	0·03532	12·0942	—
0	0	0	12·0759	—
7′	1·05	0·00859	12·0674	0·02320
17	2·3	0·01881	12·0571	—
34	3·5	0·02863	12·0473	0·02320
64	4·15	0·03395	12·0420	—
97	4·25	0·03480	12·0411	—

Diese Resultate lassen sich, wenn wir sie mit den vorhergehenden vergleichen, folgendermassen resümieren:

Nr. der Versuche	$H^{\cdot}$-Konzentration	Temperatur	Beobachtete Volumabnahme	K
VII	0·1009	24·7°	0·0474	0·00053
XII	0·1009	39	0·0436	0·00385
XI	0·5045	27·7°	0·0474	0·0032
XIII	0·5045	38·5	0·0353	0·0232
XIV	0·5045	38·5	0·0348	0·0232

Vor allem ist bei diesen Zahlen bemerkenswert, dass die auf die Inversion folgende Verminderung des Volumens geringer scheint, wenn die Inversion bei hoher Temperatur stattfindet. Ich glaube, dass dies durch einen Irrtum zu erklären ist, der durch die Schwierigkeit verursacht wird, den Anfangswert des Volumens genau zu bestimmen. Während

das Dilatometer sich hinsichtlich der Temperatur ins Gleichgewicht setzt, beginnt die rasche Einwirkung des Katalysators, und folglich hat der Meniskus, während er einerseits danach strebt, infolge der Ausdehnung durch die Wärme zu steigen, anderseits die Tendenz, infolge der sich rasch entwickelnden Reaktion zu sinken. In der Tat sieht man, dass der Unterschied zwischen den bei ca. 25° und bei den ca. 39° gefundenen Werten grösser ist, wenn die Konzentration des Katalysators höher ist, und die Reaktion infolgedessen rascher verläuft.

Aber auch diese Experimente beweisen, dass die Abnahme des Volumens der Rohrzuckerlösung, wie die Inversion fortschreitet. Bei höherer Temperatur zeigt sich eine Beschleunigung der Volumabnahme.

D. Durch Fermente bewirkte Zuckerinversion.

Die Experimente wurden auf die gewöhnliche Weise durchgeführt. Es wurden gleiche Rohrzuckerlösungen verwendet, denen geeignete Mengen in destilliertem Wasser gelösten Enzymen zugesetzt wurden.

Versuch XV.

Zuckerlösung ungefähr 20%. Invertin. Temperatur 24·65°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	*K*
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	11·8993	—
16′	0·3	0·00244	11·8969	—
48	0·6	0·00489	11·8944	0·000588
98	0·9	0·00733	11·8920	0·000588
363	2·2	0·01793	11·8814	0·000597
453	2·6	0·02119	11·8781	0·000626
540	2·9	0·02363	11·8757	0·000623
23h	5·1	0·04156	11·8577	—

Versuch XVI.

Zuckerlösung ungefähr 20%. Invertin. Temperatur 24·65°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	*K*
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	11·8973	—
20′	0·3	0·00243	11·8949	—
95	0·6	0·00486	11·8925	0·000580
206	1·2	0·00972	11·8876	0·000580
409	2·1	0·01701	11·8803	0·000582
516	2·5	0·02015	11·8771	0·000586
680	3·0	0·02430	11·8730	0·000590
24h	5·1	0·04031	11·8570	—

Versuch XVII.

Zuckerlösung ungefähr 24 %. Belfantis Invertin. Temperatur 38·2°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·1170	—
12′	0·25	0·00204	12·1150	—
28	0·75	0·00613	12·1109	0·00282
58	1·6	0·01309	12·1039	0·00278
88	2·35	0·01923	12·0978	0·00280
128	3·15	0·02577	12·0912	0·00288
158	3·55	0·02907	12·0879	0·00281
358	4·95	0·04050	12·0765	—
573	5·35	0·04378	12·0732	—
24h	5·65	0·04665	12·0704	—

Versuch XVIII.

Zuckerlösung ungefähr 19 %. Belfantis Invertin. Temperatur 38·5°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen
0	0	0	11·6200
17′	0·2	0·00162	11·6184
100	0·5	0·00406	11·6159
230	1·55	0·01258	11·6074
170	2·4	0·01949	11·6005
535	3·2	0·02598	11·5940
23h	4·7	0·03816	11·5818

Aus diesen Experimenten ergibt sich folgendes:

Die Volumabnahme der Rohrzuckerlösung tritt in gleichen Teilen ein, sowohl infolge Einwirkung der Salzsäure als infolge Einwirkung der spezifischen Enzyme. Wir erhalten nämlich infolge der Abnahme um ein Liter Rohrzuckerlösung:

Konzentration der Rohrzuckerlösung	Durch HCl verursachte Volumabnahme	Durch das Invertin verursachte Volumabnahme
	ccm	ccm
20 %	3·308 (III. Exper.)	3·493 (XV. Exper.)
20 %	—	3·400 (XVI. Exper.)
24 %	3·897 (IV. Exper.)	3·850 (XVII. Exper.)

Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Volumabnahme wirklich durch die Hydrolyse des Rohrzuckers und durch nichts anderes zu erklären ist. Die Konstanz der Werte von K bei den einzelnen Experimenten beweist, dass die Inversion des Rohrzuckers, wie sie durch die Volumabnahme gemessen wird, dem logarithmischen Gesetz der auf S. 111 angeführten Gleichung folgt, auch wenn die Reaktion durch ein Enzym veranlasst wird.

Die beim XV. und XVI. Experiment gleiche Inversionskonstante ist viel höher beim XVII. Experiment, bei dem ein anderes Präparat bei höherer Temperatur verwendet wurde.

II. Katalyse des Äthylacetats.

Die auf diese Weise konstatierte Volumabnahme während der Zuckerinversion brachte mich auf den Gedanken, diese Erscheinung mit dem Einfluss des Druckes auf die Reaktion selbst in Beziehung zu bringen. Es möchte scheinen, als ob die Zunahme des Druckes eine Reaktion begünstigen müsste, die unter Volumabnahme vor sich geht. Aber aus der Literatur ersah ich, dass dies nicht der Fall ist, denn aus den Arbeiten Röntgens[1]) und Rothmunds[2]) ergibt sich, dass eine Zunahme des Druckes bis zu 500 Atmosphären die Inversionsgeschwindigkeit um ca. 5% herabsetzt.

In der Arbeit Rothmunds ist ferner erwähnt, dass Zunahme des Druckes (ebenfalls bei 500 Atmosphären) die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats und des Methylacetats um ca. 20% erhöht.

Es war also natürlich, dass ich auch diese weitere Reaktion durch dilatometrische Untersuchungen prüfte, um zu erfahren, ob wirklich keine Beziehung zwischen dem Einfluss des Druckes auf eine Reaktion und der Veränderlichkeit des Volumens des reagierenden Systems besteht.

Von den verschiedenen zu diesem Zweck gemachten Experimenten berichte ich nur über fünf, von denen drei einen qualitativen Wert haben, und zwei dazu geeignet sind, auch zu zeigen, wie die Erscheinung quantitativ verläuft.

Die drei ersten wurden mit grössern Mengen Äthylacetat gemacht, als die Löslichkeit dieses Esters in normaler Salzsäure erfordert. Deshalb brachte ich Mischungen in Gestalt von Emulsionen in das Dilatometer. Zu bemerken ist, dass in diesen Fällen die Volumschwankung nicht nur durch die Verseifung des Esters bedingt ist, sondern wahrscheinlich auch dadurch, dass zwei verschiedene flüssige Phasen (Ester und normale Salzsäure), sich in eine einzige umwandeln. Deshalb und auch weil der Vorgang durch die Diffusion einer Phase in die andere bedingt ist, lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit nicht berechnen.

Die beiden andern Experimente wurden mit wahren Lösungen von Äthylacetat in normaler Salzsäure gemacht. Vor der Vermischung mit dem Ester muss man die *HCl*-Lösung kochen, damit sich keine Luftblasen im Dilatometer entwickeln.

---

[1]) Röntgen, Wied. Ann. **45**, 98 (1892).

[2]) Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 168 (1896).

Versuch XIX.

Äthylacetatemulsion in normaler Salzsäure. Temperatur 15·0°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Berechnete Verminderung eines Liters der Mischung
	cm	ccm	ccm
0	—	—	—
20′	0·15	0·0012	—
170	1·0	0·0081	—
300	1·4	0·0113	—
21 h	3·4	0·0276	—
45	5·9	0·0477	—
69	7·7	0·0624	5·9

Versuch XX.

Äthylacetatemulsion (Ester 1·8 ccm, normale *HCl* 10·44 ccm). Temperatur 18·9°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Berechnete Verminderung eines Liters der Mischung
	cm	ccm	ccm
0	—	—	—
15′	0·15	0·0013	—
40	0·25	0·0022	—
70	0·35	0·0032	—
150	0·55	0·0050	—
390	1·0	0·0091	—
23 h	1·5	0·0136	—
28	1·55	0·0141	1·15

Versuch XXI.

Äthylacetatemulsion (Ester 3·07 ccm, normale *HCl* 8·99 ccm). Temperatur 18·9°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Berechnete Verminderung eines Liters der Mischung
	cm	ccm	ccm
0	—	—	—
47′	0·2	0·0016	—
120	0·5	0·0040	—
240	1·1	0·0089	—
31 h	5·5	0·0445	—
47	7·5	0·0607	—
71	10·0	0·0810	—
95	13·7	0·1110	9·25

Versuch XXII.

10% Äthylacetat, normale Salzsäure. Temperatur 18·9°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	*K*
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·17796	—
41′	0·1	0·00081	12·17715	0·00131

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
66′	0·15	0·00122	12·17674	0·00134
96	0·2	0·00162	12·17634	0·00131
340	0·5	0·00406	12·17390	0·00138
476	0·6	0·00487	12·17309	—
24 h	0·75	0·00609	12·17187	—

Versuch XXIII.

10 % Äthylacetat, normale Salzsäure. Temperatur 18·9°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	K
	cm	ccm	ccm	
0	0	0	12·17898	—
18′	0·05	0·00041	12·17857	0·00129
40	0·1	0·00081	12·17817	0·00131
80	0·18	0·00146	12·17752	0·00135
140	0·3	0·00244	12·17654	0·00147
316	0·53	0·00431	12·17467	—
480	0·65	0·00529	12·17369	—
24h	0·75	0·00610	12·17278	—

Aus diesen Experimenten ergibt sich:

Auch die Katalyse des Äthylacetats ist eine Reaktion, die unter Volumabnahme vor sich geht. Sie verhält sich also in dieser Hinsicht wie die Inversion des Rohrzuckers, obwohl die Zunahme des Drucks auf die Verseifung des Äthers einen erhöhenden, auf die Inversion des Rohrzuckers einen herabsetzenden Einfluss ausübt.

Die Geschwindigkeit der Reaktion wird richtig durch die Volumabnahme gemessen (XXII. und XXIII. Experiment). Die Reaktionskonstante K unterscheidet sich nicht von derjenigen, welche man durch titrimetrische Messungen erhalten kann. In der Tat hat Rothmund für die Katalyse des Äthylacetats in normaler Salzsäure bei der Temperatur 16° der Wert 0·001281 gefunden. Auch die Abnahme des Volumens bei der Verseifung des Esters kann erklärt werden, als dadurch bedingt, dass ein Molekül Wasser dem Lösungsmittel entzogen wird und nun sich an der molekularen Zusammensetzung der Produkte der Reaktion beteiligt.

III. Hydrolytische Spaltung der Stärke.

Wie schon früher bemerkt, wurde die Spaltung der Stärke mittels Salzsäure, Speichel, Pankreasextrakt und Trypsin bewirkt.

Versuche XXIV – XXVIII.

Stärkeleim. Temperatur 38·5°.

Nr. des Versuchs	Angewandtes Ferment	Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volum.	Berechnete Verminder. eines Liters der Lösung
			cm	ccm	ccm	ccm
XXIV	Trypsin	0	—	—	12·7416	—
		300′	2·5	0·0202	12·7214	1·32
XXV	Pankreas-	0	—	—	12·2268	—
	extrakt	28′	0·2	0·0016	12·2252	—
		60	0·3	0·0024	12·2244	—
		300	1·0	0·0081	12·2187	—
		540	1·3	0·0105	12·2163	—
		23h	1·7	0·0138	12·2130	1·13
XXVI	Speichel	0	—	—	11·4664	—
		1′	0·4	0·0032	11·4632	—
		3	1·1	0·0089	11·4575	—
		16	1·15	0·0093	11·4571	—
		136	1·2	0·0097	11·4567	0·84
XXVII	*HCl*	0	—	—	11·4698	—
	2 Tropfen	42′	0·1	0·0008	11·4690	—
		65	0·2	0·0016	11·4674	—
		126	0·35	0·0028	11·4662	—
		330	0·8	0·0065	11·4625	—
		390	0·9	0·0072	11·4618	0·63
XXVIII	*HCl*	0	—	—	11·4798	—
	2 Tropfen	43′	0·25	0·0020	11·4778	—
		78	0·35	0·0028	11·4770	—
		164	0·75	0·0061	11·4737	0·53

Aus diesen Daten ergibt sich, dass die Abnahme eines Liters 10%igen Stärkeleim in den folgenden Werten berechnet werden kann:

XXIV. Experiment	1·32 ccm	Trypsin
XXV. „	1·13 „	Pankreasextrakt
XXVI. „	0·84 „	Speichel
XXVII. „	0·63 „	*HCl*
XXVIII. „	0·53 „	*HCl*

Diese Werte sind viel kleiner als diejenigen, welche sich auf die Zuckerinversion beziehen, d. h. die Hydrolyse der Stärke erfolgt mit einer geringern Volumabnahme als die Hydrolyse des Rohrzuckers.

Wegen der Ungewissheit des Molekulargewichts der Stärke kann

man nicht, wie ich es bezüglich des Rohrzuckers getan habe, die auf 1 g-Mol Stärke bezogene Volumabnahme berechnen.

Die Unterschiede der in der vorhergehenden Tabelle angeführten Werte zeigen, dass die Volumabnahme, je nach dem verwendeten hydrolysierenden Agens, grösser oder geringer ist. Wahrscheinlich ist die Volumabnahme um so grösser, je tiefgehender die Spaltung des Kohlehydrats ist. Es ist wirklich sehr wahrscheinlich, dass der Pankreasextrakt und das Trypsin aktiver als der Speichel sind, und dass dieser aktiver ist als die Salzsäure.

IV. Hydrolytische Spaltung der Peptone.

Bei den folgenden Experimenten habe ich Peptonlösungen verwendet, die nach Zusatz von Pankreasextrakt, 24 % Pepton enthielten und ganz mit Toluol gesättigt waren. Jedes Experiment wurde verlängert, bis keine Volumabnahme mehr eintrat, was ca. 10 Tage dauerte.

In der Ampulle des Dilatometers war sehr bald die Bildung eines Gerinnsels von Plasteïn wahrzunehmen, das in der Folge allmählich abnahm, ohne jedoch ganz zu verschwinden. Auch war die Bildung reichlicher Büschel von Tyrosinkristallen zu bemerken.

Die Resultate der Experimente finden sich in den folgenden Tabellen:

Versuch XXIX.

Peptonlösung. Pankreasextrakt. Temperatur 34·7°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	Berechnete Verminderung eines Liters der Lösung
	cm	ccm	ccm	ccm
0	—	—	12·2400	—
35′	0·5	0·0048	12·2352	—
70	0·9	0·0086	12·2314	—
110	1·2	0·0115	12·2285	—
275	2·1	0·0201	12·2199	—
400	2·4	0·0230	12·2170	—
480	2·6	0·0249	12·2161	—
24 h	3·6	0·0336	12·2064	—
2 Tage	4·6	0·0441	12·1959	—
3	5·2	0·0499	12·1901	—
4	5·6	0·0537	12·1863	—
8	7·6	0·0729	12·1681	—
12	9·0	0·0862	12·1538	7·08

Versuch XXX.

Peptonlösung. Pankreasextrakt. Temperatur 38·7°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	Berechnete Verminderung eines Liters der Lösung
	cm	ccm	ccm	ccm
0	—	—	12·1026	—
17′	0·4	0·0036	12·0990	—
30	0·7	0·0064	12·0962	—
70	1·35	0·0124	12·0902	—
100	1·7	0·0156	12·0870	—
300	3·1	0·0284	12·0742	—
415	3·85	0·0352	12·0674	—
23 h	5·3	0·0485	12·0541	—
29	5·7	0·0522	12·0504	—
32	5·9	0·0540	12·0486	—
47	6·5	0·0595	12·0431	—
3 Tage	7·2	0·0659	12·0367	—
4	7·6	0·0695	12·0331	—
6	8·3	0·0760	12·0266	—
8	8·7	0·0796	12·0230	—
10	9·05	0·0828	12·0198	7·44

Versuch XXXI.

Peptonlösung. Pankreasextrakt. Temperatur 38·7°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	Berechnete Verminderung eines Liters der Lösung
	cm	ccm	ccm	ccm
0	—	—	12·0610	—
28′	0·3	0·0029	12·0581	—
73	0·8	0·0077	12·0533	—
103	1·0	0·0096	12·0514	—
313	2·3	0·0220	12·0390	—
508	3·1	0·0297	12·0313	—
23 h	4·7	0·0451	12·0159	—
32	5·25	0·0504	12·0106	—
2 Tage	6·1	0·0585	12·0025	—
3	6·55	0·0628	11·9982	—
5	7·4	0·0710	11·9910	—
7	7·9	0·0757	11·9853	—
9	8·35	0·0801	11·9809	—
10	8·6	0·0825	11·9785	6·84

Versuch XXXII.

Peptonlösung. Pankreasextrakt. Temperatur 39·0°.

Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	Berechnete Verminderung eines Liters der Lösung
	cm	ccm	ccm	ccm
0	—	—	12·1600	—
24′	0·65	0·0059	12·1541	—
84	1·65	0·0151	12·1449	—
149	2·45	0·0224	12·1376	—
344	3·5	0·0320	12·1280	—
524	4·0	0·0366	12·1234	—
15 h	5·0	0·0455	12·1145	—
26	5·7	0·0522	12·1078	—
33	6·0	0·0549	12·1051	—
2 Tage	6·5	0·0595	12·1005	—
3	7·15	0·0654	12·0946	—
5	8·2	0·0750	12·0850	—
7	8·75	0·0801	12·0799	—
9	9·85	0·0901	12·0699	7·38

Versuch XXXIII.

Peptonlösung. Pankreasextrakt. Temperatur 39·0°.

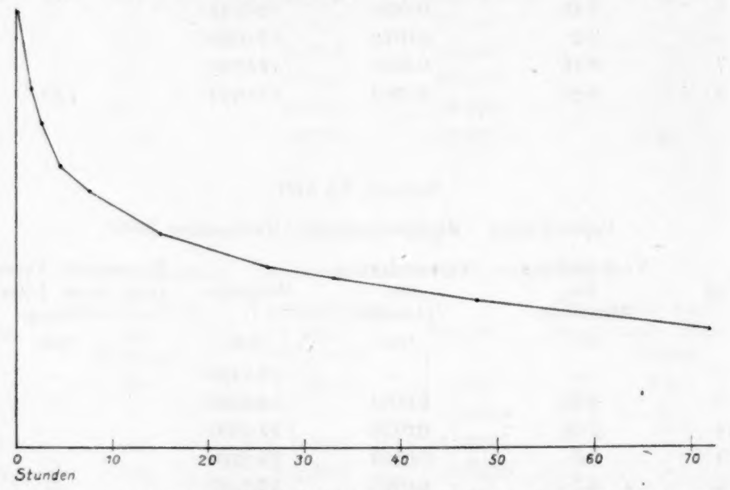
Zeit	Verschiebung des Meniskus	Verminderung des Volumens	Volumen	Berechnete Verminderung eines Liters der Lösung
	cm	ccm	ccm	ccm
0	—	—	12·3420	—
14′	0·25	0·0024	12·3396	—
74	1·25	0·0120	12·3300	—
134	2·0	0·0192	12·3228	—
334	3·1	0·0297	12·3123	—
514	3·55	0·0341	12·3079	—
22 h	5·35	0·0513	12·2907	—
2 Tage	6·3	0·0604	12·2816	—
3	7·0	0·0671	12·2749	—
5	8·1	0·0777	12·2643	—
7	8·5	0·0815	12·2605	—
9	9·6	0·0921	12·2499	7·43

Aus den oben angeführten Daten ergibt sich: Bei der durch das Pankreasextrakt bewirkten hydrolytischen Spaltung der Peptone tritt eine beträchtliche Volumabnahme ein, die für ein Liter 24%iger Lösung bei den verschiedenen Experimenten beträgt:

XXIX.	Experiment	7·08 ccm
XXX.	„	7·44 „
XXXI.	„	6·84 „
XXXII.	„	7·38 „
XXXIII.	„	7·43 „

d. h., wenn man das Mittel der am meisten übereinstimmenden Werte nimmt, 7·41 ccm.

Es war mir nicht möglich, diese Zahl zu der während der Reaktion gespaltenen Menge Pepton in Beziehung zu bringen. Wie bekannt, verläuft die Spaltung des Peptons unter Einwirkung des Trypsins nie bis zum vollständigen Verbrauch des Peptons, sondern erlangt vielmehr einen Gleichgewichtszustand. Vergebens versuchte ich, mittels Phosphorwolframsäure bei Beendigung der Reaktion die unangegriffen gebliebene Menge Pepton von den Spaltungsprodukten zu trennen; es gelang mir



Volumabnahme bei der hydrolytischen Spaltung der Peptone (Versuch XXXII).

nie, befriedigende Zahlen zu erhalten: die Fällung mit Phosphorwolframsäure ist ziemlich unsicher, und die Gegenwart des Plasteïns macht den Vorgang zu kompliziert.

Trotz des Mangels an quantitativen Daten glaube ich behaupten zu können, dass auch im Falle des Peptons die Abnahme des Volumens der Lösung durch die Absorption von Wassermolekülen bedingt ist, die sich nun an der molekularen Zusammensetzung der aus der Spaltung des Peptons sich ergebenden Stoffe beteiligen.

Die Volumabnahme der Peptonlösungen stellt ziemlich deutlich den Verlauf der Reaktion der Spaltung dar. Aus den Zahlen der voraus-

gehenden Tabellen lassen sich vollkommen regelmässige, stetige Kurven zeichnen, die alle mit der in Figur dargestellten identisch sind.

V. Hydrolytische Spaltung der Eiweisskörper.

Die Dilatometer wurden mit den Eiweisskörper enthaltenden Flüssigkeiten gefüllt, denen angemessene Portionen von Pankreasextrakt oder Trypsinlösungen zugesetzt, und die mit Toluol gesättigt worden waren.

Die Resultate der Experimente sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

Versuche XXXIV—XXXIX.

Eiweisskörperlösungen. — Temperatur 38·7°.

Nr. des Versuchs	Eiweisskörper und Ferment	Zeit	Verschiebung des Meniskus cm	Verminderung des Volumens ccm	Volumen ccm	Berechnete Verminderung eines Liters der Lösung ccm
XXXIV	Eieralbumin	0	—	—	12·4477	
	Pankreasextrakt	300′	0·6	0·0055	12·4422	
		23h	1·0	0·0092	12·4385	0·74
XXXV	Eieralbumin	0	—	—	12·7024	
	Pankreasextrakt	255′	0·6	0·0054	12·6970	
		435	1·0	0·0091	12·6933	
		19h	2·3	0·0209	12·6815	1·65
XXXVI	Eieralbumin	0	—	—	12·4941	
	Trypsin	240′	0·7	0·0057	12·4884	0·45
XXXVII	Eieralbumin	0	—	—	11·2544	
	Pankreasextrakt	2 Tage	1·4	0·0113	11·2431	
		4	4·7	0·0381	11·2161	
		5	5·2	0·0421	11·2123	3·74[1])
XXXVIII	Milch	0	—	—	12·6879	
	Trypsin	180′	1·25	0·0133	12·6746	1·05
XXXIX	Hundeserum	0	—	—	12·2450	
	Pankreasextrakt	210′	0·6	0·0049	12·2401	
		360	1·45	0·0119	12·2331	
		20h	2·6	0·0213	12·2237	
		44	3·6	0·0295	12·2155	
		68	4·1	0·0336	12·2114	2·75[1])

Aus diesen Zahlen, die nur einen qualitativen Wert haben, ersieht man, dass auch bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweisskörper Volumabnahme eintritt.

Zusammenfassung.

1. Aus diesen Experimenten ergibt sich, dass die verschiedenen von mir untersuchten hydrolytischen Spaltungen (Inversion des Rohr-

[1]) Bei diesen Versuchen muss die grössere Volumverminderung zu der weitern Spaltung der Peptone zugeschrieben werden.

zuckers, Verseifung des Äthylacetats, Spaltung der Stärke, Spaltung der Peptone, Spaltung der Proteïne) von einer Volumabnahme der Lösung begleitet sind, die sowohl stattfindet, wenn die Spaltung durch *H*-Ionen, als auch wenn sie durch spezifische Fermente verursacht war.

2. Die Volumabnahme schreitet parallel mit der Reaktion fort und kann deshalb als ein Mass der letztern betrachtet werden. Das Volumen ändert sich nicht mehr, wenn die Reaktion beendet ist. Aus den Volumschwankungen in der Zeit kann man in gewissen Fällen (Zuckerinversion, Spaltung des Äthylacetats) die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen, die sich nicht von den mit andern physikalischen oder chemischen Methoden gefundenen Werten unterscheidet.

3. Es tritt Volumabnahme ein sowohl bei den Spaltungsreaktionen, auf welche die Zunahme des Druckes einen erhöhenden Einfluss ausübt, als auch bei den Reaktionen, auf welche die Zunahme des Druckes einen verzögernden Einfluss hat.

4. Die Volumabnahme bei den hydrolytischen Spaltungen lässt sich vielleicht erklären als dadurch bedingt, dass ein Wassermolekül dem Lösungsmittel entzogen wird und sich nun in der molekularen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte beteiligt, bei denen jedoch infolgedessen das molekulare Volumen etwas zunehmen muss. Demzufolge ist die Gesamtabnahme des Volumens der Lösung stets geringer als das Volumen eines Wassermoleküls. Mit andern Worten, man könnte schliessen, dass ein Wassermolekül ein grösseres Volumen als Lösungsmittel wie als Bestandteil einer aufgelösten Substanz einnimmt.

Neapel, Dezember 1910.

Ergänzung

zu der Mitteilung von Rud. Wegscheider: „Zur Verdampfung des Salmiaks," Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 369 (1910).

Herr Professor P. Groth hatte die Güte, den Verfasser darauf aufmerksam zu machen, dass beim Salmiak eine Dimorphie schon bekannt ist (siehe P. Groth, Chemische Kristallographie, Bd. I, Leipzig 1906, S. 167). Ob diese bekannte Dimorphie das Verhalten des Salmiaks bei der Verdampfung erklären kann, bedarf selbstverständlich besonderer Prüfung. Jedenfalls erledigt sich aber dadurch die Angabe von F. E. C. Scheffer, es bestehe keine einzige Indikation der vom Verfasser angenommenen Polymorphie.

Bücherschau.

Chemisches Praktikum (Qualitative Analyse) für höhere Lehranstalten von H. Walland. 100 S. Wien und Leipzig, F. Deuticke, 1909. Preis 2 Kr.

Das Büchlein enthält eine kurzgefasste Darstellung der wichtigsten analytischen Reaktionen in moderner Auffassung, die sachgemässe Anwendung und nicht nur äusserliche Anpassung gefunden hat. Die (schon in mehrern Laboratorien übliche) Herstellung der Reagenzienlösungen nach äquivalenten Verhältnissen (doppelt normal), auf welche der Verfasser mit Recht grosses Gewicht legt, haben neben ihrem praktischen auch einen grossen pädagogischen Wert, da hierdurch der Schüler angehalten wird, in chemischen Einheiten (statt in den ganz sekundären gravitationellen) zu arbeiten und zu denken. *W. O.*

Über Zeitmessung und Zeitregelung von Wilhelm Foerster (Wissen u. Können, Bd. 9). 114 S. Leipzig, J. A. Barth, 1909. Preis M. 3.—.

Der überaus interessante Gegenstand findet sich in dieser kurzen Schrift in höchst grosszügiger Weise behandelt. Nach einer allgemeinen Einleitung wird die kalendarische Zeitmessung (Jahr, Monat, Tag), die Tageseinteilung, Stern- und mittlerer Sonnentag, die Pendeluhr, die Taschenuhr und das Chronometer und die Zeitregelung behandelt. Ein Kapitel über die höhern Ziele der Zeitmessung und Zeitregelung macht den Beschluss.

Das Büchlein ist in schwungvollem Stil geschrieben und vermittelt höchst wertvolles Wissen von kompetentester Seite. Nur ist es leider zu kurz, denn auch der Laie möchte mehr Einzelheiten über die berührten Fragen erfahren. *W. O.*

Am 5. Februar 1911 verschied im 61. Lebensjahre

JULIUS WILHELM BRÜHL.

Unser Wissen von den Beziehungen zwischen Lichtfortpflanzung und Konstitution hat er um dauernde Erkenntnisse bereichert.

Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten.

V. Reaktionsweg und status nascendi.

Der obere Grenzwert der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit und die Temperaturen, bei denen er erreicht wird.

Von

Max Trautz.

(Eingegangen am 31. 12. 10.)

In den vorangehenden Abhandlungen[1]) wurde die Wärmetönung in der van 't Hoffschen Isochorengleichung zerlegt in zwei Teilwärmetönungen. Diese Zerlegung ist mathematisch unendlich vieldeutig, chemisch — wenigstens bei kinetisch fassbaren Gasreaktionen — zwar mehrdeutig, aber durch eine nur kleine Anzahl möglicher Deutungen gekennzeichnet. Diese ergeben sich aus den stöchiometrischen Gesetzen und den Valenzen der beteiligten Stoffe.

Die eine bei derartiger Zerlegung gebildete Teilwärmetönung hat die Bedeutung derjenigen Wärmemenge, die zur Überführung der Ausgangsstoffe in die der Zerlegung eigentümlichen Zwischenstoffe aufzuwenden ist. Die andere Teilwärmetönung ist die Wärmemenge, die beim Übergang eben dieser Zwischenstoffe in die Endprodukte frei wird. Die chemische Natur der Zwischenstoffe kennzeichnet das, was hier kurz „Reaktionsweg" genannt wurde.

Selten wird eine von einer einfachen Massenwirkungsgleichung. z. B. von einer Reaktionsgleichung erster Ordnung beherrschte Reaktion praktisch nur einem einzigen Reaktionsweg folgen[2]). Prinzipiell wird das wohl gar keine Reaktion tun. Die Ursache für dieses verwickelte Verhalten ist im Maxwellschen Verteilungsgesetz zu suchen. Dieses fordert, dass in jedem Gasgemisch Moleküle jeder Geschwindigkeit bis zu der Grössenordnung der Lichtgeschwindigkeit hinauf vorhanden sind. Es ist wahrscheinlich, dass Moleküle mit sehr hohen Geschwindigkeiten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 496; **67**, 93; **68**, 295, 637 (1909); Z. f. Elektroch. **15**, 692 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, Heft 6 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 297 (1909).

auf anderm Reaktionsweg sich umwandeln als solche mit niedern Geschwindigkeiten. Das wurde schon in der vorigen Abhandlung besprochen[1]). Die Möglichkeit, dieses verwickelte Verhalten nachzuweisen, erkennt man daraus, dass die bei gleicher kinetischer Reaktionsgleichung und gleicher Temperatur für verschiedene Reaktionswege berechneten Geschwindigkeitskonstanten in ihrer Grössenordnung nicht allzu weit voneinander abweichen. Also müssen die Reaktionen manchmal merklich miteinander konkurrieren können. Die formale Ursache dafür liegt darin, dass die $\Sigma \mu q_0$ hinsichtlich ihrer Grössenordnung überhaupt — wenigstens bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen, im Gegensatz zu den radioaktiven Prozessen — nicht in allzu weiten Grenzen sich bewegt. Sie liegt zwischen ca. 0 und 200000 Kal., und da die Molarwärmenglieder sehr viel ausmachen, so fällt sie nicht schwer ins Gewicht.

Jede beobachtete chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist also[2]) aufzufassen als eine Summe von „Einzelreaktionsgeschwindigkeitskonstanten", deren jede eine reine Exponentialfunktion der Temperatur ist und eine zugehörige Gegenreaktionsgeschwindigkeitskonstante aufweist.

Für eine Reaktion zwischen idealen Gasen nach dem Schema:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots + Q \tag{1}$$

mit der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 (A_1)^{\nu_1} . (A_2)^{\nu_2} \ldots - k_2 (A_1')^{\nu_1'} . (A_2')^{\nu_2'} \ldots \tag{2}$$

wird also k_1 gegeben sein durch einen Ausdruck von der Form:

$$k_1 = \Sigma \left(\varkappa . e^{-\frac{\Sigma \mu q_0}{RT} - \frac{\Sigma \mu c_0}{R} \ln T - \frac{\Sigma \mu c_1}{2R} T - \Sigma \mu i} \right) = \Sigma k. \tag{3}$$

Das erste Summationszeichen bedeutet Summation lauter derartiger Ausdrücke, wobei für jeden Reaktionsweg einer zu bilden ist.

Weil in jedem dieser Ausdrücke die hier als lineare Temperaturfunktion angenommene Molarwärme sowie die Dampfdruckintegrationskonstante nur von der Natur der Ausgangsstoffe und nicht vom Reaktionsweg abhängt und das gleiche von der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ gilt, so erhält man:

$$k_1 = \Sigma k = \varkappa . e^{-\frac{\Sigma \mu c_0}{R} \ln T - \frac{\Sigma \mu c_1}{2R} T - \Sigma \mu i} . \left(\Sigma e^{-\frac{\Sigma \mu q_0}{RT}} \right). \tag{4}$$

Der Ausdruck in der Klammer lässt sich wohl stets so wählen, dass das berechnete k dem gefundenen sich innerhalb der Versuchsfehler anschliesst. Dies wird wohl schon beim Rechnen mit zwei Re-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 298 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 297 ff. (1909); **74**, Heft 6 (1910).

aktionswegen im allgemeinen möglich sein. Wie weit die Annäherung bereits bei Annahme eines einzigen Reaktionsweges geht, ist aus der vorigen Abhandlung zu ersehen gewesen[1]).

Man wird keinen Vorwurf gegen diese Entwicklung darin sehen können, dass man die Klammersumme der beobachteten Konstanten anpassen kann. Denn ganz dasselbe geschieht in der ganzen Kinetik bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Stimmt dieses nämlich beim ersten kinetischen Ansatz, den man probiert, nicht, so sagt man nicht, das Massenwirkungsgesetz sei falsch, sondern man baut dann einen neuen Ansatz auf Grund einer neuen Annahme über den Reaktionsverlauf[2]).

Der prozentische Anteil der Teilkonstanten der verschiedenen Reaktionswege an der Gesamtkonstanten wird abhängen von den Einzelwerten $\Sigma \mu q_0$ für die einzelnen Reaktionswege und wird umso grösser sein, je kleiner diese sind, wenigstens für gewöhnliche Temperatur. Mit steigender Temperatur werden diejenigen Reaktionen mehr und mehr in den Vordergrund treten, bei denen $\Sigma \mu q_0$ grösser ist, wo also die Bildung des Zwischenstoffs mehr Energie braucht, endothermischer ist[3]).

Dem Zwischenstoff wird nur Momentanexistenz zugeschrieben. Die Existenzzeit jedes Moleküls des Zwischenstoffs ist klein gegenüber der Existenzzeit jeder für die kinetische Reaktionsgleichung in Betracht kommenden Molekülgattung und gegen die mittlere Zeit zwischen zwei Stössen der Moleküle. Der Zwischenstoff wird also als unter den gegebenen Bedingungen äusserst reaktionsfähig betrachtet. Er stellt überhaupt erst die reaktionsfähige Form von Ausgangs- und Endstoff dar. Man kann den Vorgang seiner Entstehung vergleichen mit dem Übergang der Ausgangsstoffe in den status nascendi. Dieser kann auch im blossen Aufrichten von Bindungen, bzw. in Lockerung von Elektronen bestehen. Haben wir bloss eine Aufrichtung von Bindungen, bzw. Lockerung von Elektronen am Ausgangsstoff in Betracht zu ziehen, so ist der Zwischenstoff einfach der Ausgangsstoff im status nascendi. Dann wird $\Sigma \mu q_0$ für die „Hin"reaktion nahezu gleich Null.

Dieses $\Sigma \mu q_0$ hat natürlich mit irgendwelchem Zerfall in Atome, ebenso wie bei allen andern nicht über Atome selbst führenden Reaktionswegen gar nichts zu tun[4]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 304 ff. (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 297 ff. (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 298 (1909).

[4]) Die Deutung der verschiedenen berechneten $\Sigma \mu q_0$ in der vorigen Abhandlung, wie sie dort gegeben wurde, kann dementsprechend sehr wohl durch eine andere ersetzt werden; das wird in spätern Abhandlungen behandelt werden.

Der Zwischenstoff kann begreiflicherweise ebensowohl, wie durch den Ausgangsstoff in statu nascendi, durch den Endstoff in statu nascendi gegeben sein. Dann ist eben $\Sigma \mu q_0$ für die Gegenreaktion nahezu gleich Null. In beiden Fällen wird die Gleichgewichtswärmetönung praktisch fast vollständig in den Exponenten der einen Teilreaktionsgeschwindigkeit eingesetzt.

Die physikalische Bedeutung der hier besprochenen Zwischenstoffe ist nach diesen Ausführungen physikalisch qualitativ eine andere als die der Zwischenkörper bei einer Gruppe von Folgereaktionen.

Nähme man gar keine bestimmten Stoffindividuen mehr an als Zwischenstoffe, so hätte nur die Betrachtung stetigen Übergangs eines Stoffs in einen andern einen von der hier benutzten Auffassung wesentlich verschiedenen Charakter. Denn auch ein Ansatz, der sich etwa auf die noch ganz in ihren Anfängen stehende Korpuskulartheorie der Moleküle stützen wollte, trüge atomistischen Charakter, käme also ohne eine endliche Anzahl von Zwischenstoffen — deren man bei stetigem Übergang unendlich viele brauchte — nicht aus. Ob diese aus Elektronen oder aus Atomen aufgebaut sind, ist in diesem Zusammenhang schliesslich gleichgültig.

Der Stetigkeitsansatz würde in seiner strengen Auffassung bedeuten, dass man hinsichtlich der Geschwindigkeit der Umwandlung während ihrer Dauer verschiedene Grössenordnungen nicht annimmt oder nicht berücksichtigt. Dieser Weg wird daher zunächst nur unter Zuhilfenahme einer Fülle von Hypothesen begangen werden können und noch kaum fruchtbar sein.

Der von mir vorgeschlagene Weg trennt jede Teilreaktion in zwei Vorgänge, deren einer, mit geringer Geschwindigkeit verlaufend, zum Zwischenstoff führt und wegen der geringen Geschwindigkeit noch die Bildung der molekularen Mittelwerte anzunehmen erlaubt, also die Thermodynamik auf sich anwenden lässt. Letzteres gibt sich kund in der Verwendung des Temperaturbegriffs. Der andere Vorgang, der dem ersten folgt, hat eine schon der ganzen Grössenordnung nach weit höhere Geschwindigkeit und führt zum Verschwinden des Zwischenstoffs, indem das Endprodukt sich bildet.

Der Zwischenstoff hat also eine so kurze Existenzzeit, dass man seine Umwandlungszeit vernachlässigt und seine thermischen Eigenschaften als nicht mehr durch die gewöhnlichen Mittelwerte definiert anzusehen braucht. Das findet seinen Ausdruck darin, dass nicht, wie formal möglich, die Gleichgewichtskonstante „Ausgangsstoff-Zwischenstoff" für die „Hin"reaktion eingesetzt wird, sondern nur der auf die

Ausgangsstoffe bezügliche Teil. Andernfalls könnte man wegen der im allgemeinen vorhandenen Dimensionsverschiedenheit nicht allgemein Konstante für verschiedene Reaktionswege addieren und so eine Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante aus Teilreaktionsgeschwindigkeitskonstanten additiv zusammensetzen. Dann könnte man also auch keine Abhängigkeit des Anteils der Reaktionswege von der Temperatur annehmen. Das entspricht aber nicht dem van 't Hoff-Le Chatelierschen Prinzip, und auch deshalb soll dieser andere Weg der Zerlegung noch nicht weiter berücksichtigt werden, bevor experimentelle Erfahrung zum Aufgeben der bisherigen einfachern nötigt.

Der bisherige Ansatz ist einstweilen am einfachsten und enthält die kleinste Zahl neuer Annahmen. Als fruchtbar darf man ihn auch bezeichnen, weil er neue und experimentell prüfbare Folgerungen zulässt. Die wenigen Annahmen sind ein Vorzug des Ansatzes, denn ein Ansatz ohne neue Annahmen würde bloss formal den bekannten Sachverhalt darstellen. Daher ist die Aufgabe nicht, die Theorie vor der Anwendung zu beweisen, sondern durch die Anwendung über ihre Fruchtbarkeit zu entscheiden und nur, wo die Fruchtbarkeit es verlangt, Änderungen daran vorzunehmen. Nach diesen Ausführungen kann man auch die Theorie nicht als mathematisch oder thermodynamisch allein bezeichnen, vielmehr habe ich stets betont, dass die Unterlage nicht nur die Thermodynamik sei, sondern auch das kinetische Massenwirkungsgesetz[1]).

Für das Gleichgewicht wird jetzt jede Konstante gegeben sein durch einen Quotienten zweier Summen von Geschwindigkeitskonstanten:

$$K = \frac{k_\alpha + k_\beta \ldots}{k_{\alpha'} + k_{\beta'} \ldots} = \frac{k_\alpha}{k_{\alpha'}} = \frac{k_\beta}{k_{\beta'}} = \ldots \tag{5}$$

Darin gehören alle k mit gleichem Index zum selben Reaktionsweg. Sie müssen alle, wie die Gleichung angibt, denselben Quotienten haben, sonst wäre das Gleichgewicht nicht vom Reaktionsweg unabhängig, und dann könnte man den angeschriebenen Summenquotienten nicht durch die van 't Hoffsche Isochorengleichung darstellen.

Dass eine Gleichgewichtskonstante aus vielen Geschwindigkeitskonstanten zusammengesetzt ist, entspricht durchaus der Mannigfaltigkeit der chemischen Reaktionen.

Wir untersuchen in dieser Abhandlung zunächst nur noch die Teilreaktionsgeschwindigkeitskonstante einer Einzelreaktion k_α.

Bildet man aus Gleichung (3) den Temperaturkoeffizienten, so er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie loc. cit.

gibt sich leicht, dass **jede** Einzelreaktion bei ausreichend tiefen Temperaturen einen unecht gebrochenen und bei ausreichend hohen Temperaturen einen echt gebrochenen Temperaturkoeffizienten haben muss.

Setzt man die Molarwärmen alle gleich linearen Temperaturfunktionen — genauer kennt man für Gase oft die Temperaturabhängigkeit nicht —, so ist der Temperaturkoeffizient der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = e^{\frac{\Sigma\mu}{R}\left(q_0 \frac{\Delta T}{T^2} - c_0 \ln \frac{T+\Delta T}{T} - \frac{c_1}{2}\Delta T\right)}. \quad (6)$$

Diese Grösse wird kleiner als 1, wenn der Exponent negativ wird. Das kann eintreten, wenn:

$$\Sigma\mu\left(q_0 \frac{\Delta T}{T^2} - c_0 \ln \frac{T+\Delta T}{T} - \frac{c_1}{2}\Delta T\right) < 0$$

$$\Sigma\mu\, q_0 < \left(c_0 T + \frac{c_1}{2} T^2\right) = \int_0^T c_v\, dT. \quad (7)$$

Es wird also jede chemische Reaktion bei sehr tiefer Temperatur sehr langsam verlaufend, zunächst an Geschwindigkeit zunehmen. Die Zunahme aber wird dann abnehmen, bis sie auf Null herabgesunken ist, und die Abnahme der Geschwindigkeit selbst beginnt.

Dies Ergebnis ist sehr gut zu verstehen, wenn man sich der Vorstellungen der Gastheorie bedient.

$\Sigma\mu\, q_0$ ist die rein chemische Bindungsenergie, die von allen durch die Wärmebewegung der Moleküle herrührenden Arbeitsbeträgen frei ist. Kann sie eben noch bestritten werden aus der gesamten Bewegungsenergie der reagierenden Stoffe, die durch:

$$\int_0^T c_v\, dT$$

gegeben ist, worin also die innere Bewegungsenergie der Moleküle ebenfalls steckt, so ist das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Die Temperatur maximaler Reaktionsgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$T_{k\,\max.} = \pm\sqrt{\frac{2\,\Sigma\mu\, q_0}{\Sigma\mu\, c_1} + \left(\frac{\Sigma\mu\, c_0}{\Sigma\mu\, c_1}\right)^2} - \frac{\Sigma\mu\, c_0}{\Sigma\mu\, c_1}. \quad (8a)$$

Und für konstante Molarwärmen:

$$T_{k\,\max.} = \frac{\Sigma\mu\, q_0}{\Sigma\mu\, c_0}. \quad (8b)$$

Setzt man in die Formel für k die aus irgend einem Beispiel ermittelte Temperatur der Maximalgeschwindigkeit ein, so lässt sich der

Zahlwert der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit für die betreffende Reaktion berechnen.

Dies soll an denjenigen Reaktionen durchgeführt werden, bei denen bisher schon im Hinblick auf die Theorie Berechnungen vorgenommen wurden.

Es ergab sich für den Zerfall von $2HJ$[1]):

$$\Sigma \mu q_0 = 51344 \text{ kal.},$$
$$\Sigma \mu c_0 = 10{\cdot}68,$$
$$\Sigma \mu i = 5{\cdot}0044,$$

Dies in (8b) eingesetzt, ergibt die Temperatur der maximalen Geschwindigkeit zu:

$$T = 5094.$$

Die maximale Geschwindigkeitskonstante ist dann:

$$k = 2{\cdot}547 \,.\, 10^6 \text{ ccm} \,.\, \text{g Mol}^{-1} \,.\, \text{sec}^{-1}.$$

Die physikalische Bedeutung dieses Wertes übersehen wir am besten, wenn wir die Zeit ausrechnen, in der die Konzentration des Jodwasserstoffgases von der 1 Atm. Druck entsprechenden auf 1 Promille herabsinkt, falls keine Gegenreaktion aufträte. Dass diese letztere Voraussetzung durchaus nicht zu verwirklichen ist, tut hier offenbar nichts zur Sache.

Die Integralformel nimmt hier die Gestalt an:

$$t = \frac{0{\cdot}999}{kc}.$$

Die Konzentration c bei $T = 5094$ und Atmosphärendruck ergibt sich zu:

$$c = \frac{273}{22400 \,.\, 5094} = 2{\cdot}3927 \,.\, 10^{-6} \text{ g Mol ccm}^{-1}.$$

Also ist: $t = 1{\cdot}6 \,.\, 10^{-1}$ sec.

Für die reziproke Reaktion fand sich:

$$\Sigma \mu q_0 = 47477 \text{ kal.},$$
$$\Sigma \mu c_0 = 11{\cdot}347,$$
$$\Sigma \mu c_1 = 0{\cdot}0003,$$
$$\Sigma \mu i = 5{\cdot}00.$$

Die Temperatur der Maximalgeschwindigkeit wird:

$$T = 3975.$$

Kümmert man sich nicht um das zweifellos sehr ungenaue c_1, so wird:

$$T = 4184.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 306 (1909).

Diese beiden Zahlen gestatten zugleich ein Urteil über die Genauigkeit der Ergebnisse und über die Wichtigkeit des Temperaturkoeffizienten der Molarwärme zu bilden.

Die maximale Geschwindigkeitskonstante wird für die beiden Temperaturen:

$$k = 4{\cdot}4771 \,.\, 10^9 \,\text{ccm}\,.\,\text{g}\,\text{Mol}^{-1}\,.\,\text{sec}^{-1},$$
$$k = 2{\cdot}1184 \,.\, 10^9 \,\text{ccm}\,.\,\text{g}\,\text{Mol}^{-1}\,.\,\text{sec}^{-1}.$$

Berechnen wir auch hier die Zeit für die Umsetzung von 999 Promille eines Gemisches äquivalenter Mengen, das im Anfang der Reaktion den Druck 1 Atm. ausübt, so ergibt sich:

$$t = 7{\cdot}3 \,.\, 10^{-5}\,\text{sec},$$
$$t = 1{\cdot}6 \,.\, 10^{-4}\,\text{sec}.$$

Bei der Beurteilung dieser Zahlen ist zu berücksichtigen, dass nach dem Nernstschen Theorem die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ für die beiden Reaktionen identisch sein müsste, statt dessen aber um etwa 2·5 Zehnerpotenzen differiert. Diese Tatsache, die wohl sicher auf die mangelhafte Genauigkeit der verwendeten Zahlen (c_0, c_1 und i) und auf die nicht strenge Anwendbarkeit der Formel mit nur einem Reaktionsweg zurückgeht (daher der Gang in $\Sigma \mu q_0$, wodurch dessen Mittelwert ungenau wird), wird auch hier die Zahlenwerte mit Fehlern derselben Grössenordnung belasten. Wären die gefundenen absoluten chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten identisch, so lägen die soeben berechneten Maximalgeschwindigkeiten sehr nahe beieinander.

Für den Zerfall des Stickoxyds legen wir die Zahlen zugrunde[1]:

$$\Sigma \mu q_0 = 54534 \text{ kal.},$$
$$\Sigma \mu c_0 = 9{\cdot}974,$$
$$\Sigma \mu i = 8{\cdot}2234,$$

Die Temperatur der Maximalgeschwindigkeit wird dann:

$$T = 5468.$$

Dann ist die maximale Geschwindigkeitskonstante:

$$k = 6{\cdot}792 \,.\, 10^5 \,\text{ccm}\,.\,\text{g}\,\text{Mol}^{-1}\,.\,\text{sec}^{-1}.$$

Berechnet man wieder die Umsatzzeit für 999 Promille, falls der Anfangsdruck des Gases 1 Atm. beträgt, so ergibt sich:

$$t = 6{\cdot}6 \,.\, 10^{-1}\,\text{sec}.$$

Es soll jetzt untersucht werden, wie der Maximalwert der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur abhängt, bei der er erreicht wird.

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 310 (1909).

Setzt man die Molarwärme der Gase unabhängig von der Temperatur und gibt ihr für alle Gase denselben Wert, zwei Vereinfachungen, die zwar nie streng, aber oft angenähert gelten, setzt man ferner die Dampfdruckintegrationskonstanten für alle Gase gleich, was nach Nernsts Erfahrungen ebenfalls annähernd zulässig ist, und macht man ferner die wegen der Grösse der Versuchsfehler einstweilen mögliche Annahme, dass die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ für alle Gase gleich sei, so ergibt sich, dass alle Gasreaktionen gleicher Reaktionsordnung um so höhere Maximalgeschwindigkeiten haben müssen, je tiefer die Temperatur liegt, bei der die Maximalgeschwindigkeiten erreicht werden. Denn wir können dann die Gleichung für k schreiben:

$$\left.\begin{aligned} k_{\text{max.}} &= \varkappa . e^{-\Sigma\mu i} . e^{-\frac{\Sigma\mu q_0}{RT} - \frac{\Sigma\mu c_0}{R}\ln T} = \varkappa . e^{-\Sigma\mu i} . e^{-\frac{\Sigma\mu c_0}{R}\ln\frac{e.\Sigma\mu q_0}{\Sigma\mu c_0}} \\ &= \varkappa . e^{-\Sigma\mu i} . \left(\frac{\Sigma\mu c_0}{e.\Sigma\mu q_0}\right)^{\frac{\Sigma\mu c_0}{R}} = \varkappa . e^{-\Sigma\mu i} . \left(\frac{1}{e.T}\right)^{\frac{\Sigma\mu c_0}{R}} . \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Maximalgeschwindigkeit einer Reaktion um so grösser ausfällt, je grösser die Molarwärmen der Ausgangsstoffe, und je kleiner die Teilwärmetönung $\Sigma\mu q_0$, je tiefer also die Temperatur liegt, bei der die Maximalgeschwindigkeit erreicht wird. Falls $\varkappa$ für alle Reaktionen den gleichen Wert hat, werden diese Beziehungen stets mit mehr oder weniger vollkommener Annäherung gelten.

Setzt man diese Ableitungen als gültig voraus, so kann man sogleich einen bemerkenswerten Schluss ziehen hinsichtlich der chemischen Vorgänge auf gasförmigen Weltkörpern, etwa der Sonne. Da man die Sonnentemperatur aus andern Berechnungen entnehmen kann, die im wesentlichen voraussetzen, dass die Sonnenstrahlung reine Temperaturstrahlung sei, so kann man nunmehr unter derselben Voraussetzung die Geschwindigkeit der Gasreaktionen der auf der Sonne spektralanalytisch nachgewiesenen Stoffe prinzipiell berechnen. Da bei der Konkurrenz der chemischen Reaktionen stets die schnellsten vorwiegen, so kann man danach entscheiden, nicht bloss, wie rasch die Reaktionen vor sich gehen, sondern auch, welche Reaktionen vor allen — in diesem Fall auf der Sonne — sich betätigen. Das wird für die Zuordnung von Spektren zu den sie hervorbringenden Reaktionen von Belang sein.

Merkwürdiger ist folgender Schluss. Weil bei tieferer Temperatur erreichte Maximalgeschwindigkeiten grösser sind als solche, die bei höherer Temperatur erreicht werden, so wird in einem aus allen möglichen chemischen Stoffen gemischten System in einem gewissen mittlern Temperaturintervall das lebhafteste chemische Treiben herrschen, viele

chemische Stoffe werden sich bilden und zerfallen. Das gesamte Emissionsspektrum wird, soweit es sich um Reaktionsspektren und nicht um Stoffspektren handelt, am zusammengesetztesten sein.

Unter dem beschriebenen Temperaturintervall werden die chemischen Reaktionen immer träger werden — eine Folge der Kälte —; die Spektren werden an Mannigfaltigkeit und an Intensität verlieren. Über dem Intervall werden die chemischen Stoffe sich langsamer bilden, und soweit sie sich nicht schon zersetzt haben, auch langsamer sich zersetzen. Eine für die Konstante erster Ordnung unter Benutzung der höchsten uns bekannten Wärmetönungen ausgeführte Annäherungsrechnung führt leicht zu dem Schluss, dass diese Konstante für $T = 1000000$ wieder ebensogross sein kann, wie sie für $T = 10000$ war. Dass eine solche Rechnung nur noch Grössenordnungen angeben kann, versteht sich von selbst, da hier sehr viel vom Verlauf der Molarwärmen abhängt, über den wir noch so wenig wissen. Bedenkt man, dass eine obere Grenze der Temperatur überhaupt existieren muss, wenn die neuern elektromagnetischen Theorien richtig sind, und grössere als Lichtgeschwindigkeit unmöglich ist, so ist es viel einleuchtender, dass die chemische Reaktionsgeschwindigkeit gegen diese Grenze hin abnimmt, als dass sie immer mit der Temperatur wächst. Ob bei den absolut höchsten Temperaturen eine endliche Grenzreaktionsgeschwindigkeit als Grenzwert erreicht wird, lässt sich bei unserer Unkenntnis der Temperaturabhängigkeit der Molarwärmen nicht mit ausreichender Wahrscheinlichkeit auch nur vermuten. Vermutlich werden zuvor schon die Atome selbst angegriffen, welche Reaktion alsdann die andern Reaktionen verdrängt.

Gaskinetisch sind die Maximalgeschwindigkeiten auf Grund der Molekulartheorie leicht zu verstehen und schliesslich zu erwarten.

Man pflegt das Massenwirkungsgesetz kinetisch abzuleiten, indem man die Zahl der Zusammenstösse der Moleküle untersucht. In der Geschwindigkeitskonstante ist dann stets enthalten, wieviel Prozent der Zusammenstösse erfolgreich waren. Mehr als 100 Prozent können es nicht sein. Sind diese (asymptotisch) erreicht, so kann ein weiteres Steigen der Konstanten nur noch durch die Zunahme der Stosszahl mit der Temperatur gegeben sein.

Nach diesen übrigens nur mehr qualitativen Überlegungen hat man im allgemeinen durchweg ein Steigen der Konstante mit der Temperatur erwartet. Es liegt jedoch gar kein Grund vor, anzunehmen, dass jeder Stoss, wenn er nur ausreichend heftig ist, zur Bildung des neuen Moleküls führen müsse.

Nach der in dieser Abhandlung entwickelten Anschauung geht jede chemische Reaktion so vor sich, dass bei erfolgreichem Zusammenstoss von Molekülen die status-nascens-Energie $\Sigma \mu q_0$ gebunden wird, worauf sich unter weiterer Energieaufnahme oder auch -abgabe die neue Verbindung bildet. Die status-nascens-Energie stammt aus der Wärmeenergie der zusammenstossenden Moleküle, die in Summa durch das Molarwärmenintegral $\int_0^T c_v dT$ gegeben ist. Diese Energie besteht immer aus den beiden Teilen, der kinetischen Energie, deren Mittelwert einfach der absoluten Temperatur proportional ist, und der innern Energie. Letztere ist von Stoff zu Stoff verschieden. Das findet seinen Ausdruck in der Verschiedenheit der Molarwärmen. Entsprechend der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe wird man also einen massgebenden Faktor für den Erfolg von Zusammenstössen in der innern Energie der Moleküle zu sehen haben. Welche Grössenordnung vergleichsweise die rotatorische Energie des ganzen Moleküls, die rotatorische der darin enthaltenen Atome, die oscillatorische Energie der Elektronen im Molekül, sowie die Strahlungsenergie im Molekül aufweist, lässt sich allgemein auch nicht annähernd sagen und braucht uns hier nicht zu kümmern. Wir fassen alle diese Beträge, soweit durch blosse Erwärmung zuführbar, als innere Energie des Moleküls zusammen.

Nun führen wir das Maxwellsche Verteilungsgesetz ein.

Entsprechend der Kurve, die die Verteilung der kinetischen Energie der Moleküle eines Gases auf die einzelnen Moleküle darstellt, und die die Temperatur des Gases durch den Mittelwert der kinetischen Energie definiert, lässt sich stets, falls die Thermodynamik anwendbar ist, falls also Zeit oder Raum für die Ausbildung von Mittelwerten geboten ist, eine andere Verteilungskurve geben, die in analoger Weise die innere Energie der Moleküle darstellt. Wir wollen sie im folgenden der Kürze wegen die Kurve der innern Temperatur nennen.

Ob ein Molekül in einem gegebenen Moment sich umwandeln, bzw. reagieren kann, wird nur von seinem Momentanwert an innerer Energie, die vielleicht gerade durch einen Stoss vergrössert wurde, abhängen, wobei es noch einigermassen darauf ankommen wird, wie sich diese auf die vorhin genannten Bestandteile der innern Energie verteilt. Doch scheint es mir zweckmässig, diese letztere Abhängigkeit so lange zu vernachlässigen, als es ohne Widerspruch gegen Tatsachen möglich ist.

Es wird also Gebiete der „innern" Geschwindigkeit geben, in denen

ein Molekül nicht zu reagieren vermag, andere, in denen es reagiert. Von einem Schwellenwert der innern Energie ab wird es reagieren in einem gegebenen Sinn, über einen weiter liegenden Schwellenwert hinaus wird es nicht mehr oder nur in einem andern Sinn reaktionsfähig sein. Mit wachsender Temperatur schiebt sich also im Verteilungsdiagramm die Fläche der innern Energie so über das Gebiet einer Reaktion, dass zuerst der relative Anteil, den das Gebiet aus der Fläche herausschneidet, wächst, dann so, dass er wieder sinkt. So kommt es zu einem Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit und danach wohl auch zu einem tiefer liegenden Grenzwert bei der absolut höchsten Temperatur, der Grenzreaktionsgeschwindigkeit.

Es ist zunächst am einfachsten, damit zu rechnen, dass die Gebiete verschiedener Reaktionswege im Verteilungsdiagramm einander nicht überdecken, sondern aneinander angrenzen in ausreichender Schärfe, d. h. mit einem im Verhältnis zur Grösse jeden Gebiets schmalen Übergangsstreifen.

Dann ist die beobachtete Übereinanderlagerung verschiedener Reaktionswege begreiflich als eine Folge des Maxwellschen Verteilungsgesetzes. Ausserdem wird dann zufolge der Steilheit der Verteilungskurve und der Erfahrungstatsache, dass eine kinetisch definierte Reaktion sich im allgemeinen über ziemlich weite Temperaturgebiete hin verfolgen lässt, verständlich, warum im allgemeinen ein Reaktionsweg so ausgeprägt vorherrscht, dass man an Stelle einer Summe von Exponentialfunktionen mit erheblicher Annäherung nur eine einzige setzen kann, wie das in den vorhergehenden Abhandlungen geschehen ist.

Auf Lage und Breite der „Reaktionsgebiete“ werden aus der Form der Verteilungskurve, aus der Lage der Temperatur der Maximalgeschwindigkeit und aus dem Abfall der Geschwindigkeit zu beiden Seiten des Maximums sich Schlüsse ziehen lassen. Lage und Breite wird vom Bau der Moleküle und ihrer chemischen Zusammensetzung abhängen. In diesem Zusammenhang tritt die Beziehung zwischen Kinetik und Strukturchemie stark hervor.

Diese Stabilitätsgebiete der Moleküle, wie sie durch ihre innere Energie definiert werden, müssen eine Bedeutung besitzen, die über den Bereich der Anwendbarkeit der Thermodynamik hinausreicht. Von hier gelangt man schrittweise von der innern Temperatur selbst — die bei Dunkelreaktionen mit der äussern zusammenfällt und deshalb für jene gesetzt werden kann — zu denjenigen Grössen, die sie als Mittelwert aufbauen, die also einzeln genommen schon ausserhalb der Grenzen des zweiten Hauptsatzes stehen.

Erscheint es auch auf Grund mancher von diesen Überlegungen nicht zu kühn, die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ — mindestens annähernd — für alle chemischen Reaktionen mit dem gleichen Betrag einzusetzen:

$$\log \varkappa = 32—35,$$

so ist es doch recht wünschenswert, wenn möglich noch weitere Belege aus der unmittelbaren experimentellen Erfahrung dafür zu gewinnen.

Obwohl ausser den in der vorangehenden Arbeit schon benutzten Reaktionen keine mit kinetisch klarem Verlauf ausreichend untersucht wurde, so kann man doch noch zwei Reaktionen zur Prüfung unseres Ansatzes heranziehen. Die eine ist der Zerfall des Joddampfes, der kürzlich von G. Starck und M. Bodenstein[1]) untersucht wurde, die andere die von Bodenstein[2]) untersuchte Vereinigung von Sauerstoff mit Stickoxyd, über die noch keine eingehendern Mitteilungen erschienen sind.

Der Zerfall des Jods in Atome ist deshalb zur Berechnung geeignet, weil es wohl recht wahrscheinlich ist, dass er nach erster Ordnung verläuft, ebenso, wie man von der Gegenreaktion einen Verlauf nach zweiter Ordnung erwarten darf. Und ferner ist jedenfalls, wenn diese Voraussetzungen zutreffen, die status-nascens-Energie für Jodatome so klein, dass man sie in ausreichender Annäherung wird vernachlässigen können.

Die Berechnung der Geschwindigkeiten erfolgt dann leicht, wenn man die Molarwärmen und die Dampfdruckintegrationskonstanten kennt.

Die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ setzen wir im folgenden stets gleich 10^{35}. Diese Zahl ist wahrscheinlicher, als 10^{32}, weil die Zahlenwerte, die zu ihrer Berechnung dienten, keinen so starken Gang haben. Auf Grund weiterer Experimentaluntersuchungen dürfte sich die wahre absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit vielleicht noch grösser erweisen.

Die Molarwärme der Jodatome setzen wir unabhängig von der Temperatur und gleich der von Quecksilberdampf = 5·88[3]). Die chemische Konstante der Jodatome fanden Starck und Bodenstein zu 2·2, woraus sich $i = 0{\cdot}286$ ergibt.

Also liefert die Theorie für die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$2J \rightarrow \quad \log k = 35 - \frac{11{\cdot}76}{R} \log T - 0{\cdot}57\,.$$

---

[1]) Z. f. Elektroch. **16**, 961 (1910).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 876 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 309 (1909).

Daraus folgt für $T = 1100$ und den Umsatz vom Atmosphärendruck aus bis auf 1 Promille die Umsatzzeit:

$$t = 3{\cdot}35 . 10^{-11} \text{ sec.}$$

Für die Gegenreaktion setzen wir (praktisch) die ganze aus den Messungen von Starck und Bodenstein sich ergebende Wärmetönung ein, 34340 kal. Die Molarwärme des Joddampfes nehmen wir, wie in der vorigen Abhandlung, von der Temperatur unabhängig zu 6·524 an[1]. Die chemische Konstante ist 4, also $i = 2{\cdot}086$. Also ist die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$J_2 \rightarrow \quad \log k = 35 - \frac{34340}{4{\cdot}571 . T} - \frac{6{\cdot}524}{R} \log T - 2{\cdot}086 \;^{2)}.$$

Dies ergibt für $T = 1100$ und Umsatz bis auf 1 Promille von Atmosphärendruck aus die Umsatzzeit:

$$t = 5{\cdot}49 . 10^{-16} \text{ sec.}$$

Die Geschwindigkeiten sind also für beide Reaktionen nach diesen Rechnungen so enorm gross, dass das Gleichgewicht sich augenblicklich einstellt, wie das auch der Versuch ergab. Die berechneten Zeiten genügen zum Nachweis dieses Ergebnisses. Trotzdem mag auch hier wieder betont werden, dass beide Zeiten berechnet sind unter der Voraussetzung, dass durch die Gegenreaktion keine Veränderung der Konzentration hervorgerufen wird. Da nun die Gegenreaktion die verbrauchten Ausgangsstoffe regeneriert, so wird ihre Konzentration in Wirklichkeit nicht so schnell abnehmen, als nach der hier durchgeführten Rechnung, und deshalb wird also die Geschwindigkeit der Reaktionen noch längere Zeit höhere Werte behalten, als nach unserm Ansatz. Daher wird in jedem Fall die Zeit bis zur praktischen Erreichung des Gleichgewichts noch wesentlich kürzer sein, als die hier berechneten Zeiten.

Während das Gleichgewicht beim Zerfall des Jods in Atome bei $T = 1100$ messbar liegt, ist das, soweit bis jetzt bekannt, bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Fall bei der neuerdings von Bodenstein untersuchten Reaktion:

$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Von dieser Reaktion ist mir zurzeit nur bekannt, dass sie nach dritter Ordnung nach dem angeschriebenen Schema bei sehr geringen

[1]) Ebenda 307. Die physikalische Bedeutung der Werte für $\Sigma \mu q_0$ in jener Arbeit ist sicher nicht glatt durch $(J_2 \rightarrow 2J) + (H_2 \rightarrow 2H)$ zu erklären. Vgl. S. 131 vorliegender Abhandlung. Berechnungen über denselben Gegenstand folgen später.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 315 (1909), Gl. 38 wurde im zweiten Glied der Modul vergessen, was hiermit berichtigt sei. Statt 2 muss dort 4·571 im Nenner stehen.

Drucken messbar verläuft und einen echt gebrochenen Temperaturkoeffizienten besitzt.

Diese letztere Eigenschaft muss nach der in den vorhergehenden Abhandlungen entwickelten Theorie stets verknüpft sein mit erheblicher spezifischer Reaktionsgeschwindigkeit k, und diese wieder ist bedingt durch einen nur kleinen Wert von $\Sigma\mu q_0$. Mit andern Worten: Es müssen so reagierende Stoffe eines sehr kleinen Arbeitsaufwands bedürfen, um in den Status nascens versetzt zu werden. Das ist nach dem gewöhnlichen chemischen Sprachgebrauch der Fall bei Stoffen, die einander einfach addieren, also bei ungesättigten Verbindungen und bei Atomen[1]. Alles dies trifft auf die angeschriebene Reaktion zu. Stickoxyd ist geradezu der Typus des ungesättigten Stoffs. Sauerstoff wird — dies lehren u. a. auch die in anderer Hinsicht sehr interessanten Untersuchungen von Engler über Autoxydation[2] — oft und leicht als ganzes Molekül addiert, ein Beweis, dass die eine Bindung des Sauerstoffmoleküls sich leicht aufrichtet, und dass auch dazu nur eine kleine Status-nascens-Energie erforderlich ist.

Wollen wir also die Reaktionsgeschwindigkeit für die angeschriebene Reaktion vorausberechnen, so brauchen wir nur $\Sigma\mu q_0$ einen kleinen Wert zu erteilen, der einzig die Bedingung erfüllt, dass:

$$\Sigma\mu q_0 < \Sigma\mu c_0 T$$

ist, und zwar merklich kleiner. Denn nur dann ergibt sich ein merklich gebrochener Temperaturkoeffizient. Im übrigen haben wir die Wahl keiner Grösse frei. Die Rechnung muss also hier zu vernünftigen Werten für die Reaktionsgeschwindigkeit führen, wenn anders die Theorie, im besondern die Annahme der Konstanz der absoluten chemischen Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ richtig ist. Dies Beispiel bietet also eine vorzügliche Probe, die um so schärfer ist, als mir zurzeit die genauen Temperaturen unbekannt sind, bei denen Bodenstein die Reaktion untersucht hat, und als ich von den Konzentrationen nur weiss, dass sie „klein" sind.

Es mag die Reaktionsgeschwindigkeit für $T = 300$ berechnet werden. Die Molarwärmen seien unabhängig von der Temperatur, für $NO = 4{\cdot}987$, für $O_2 = 4{\cdot}95$[3]. Die chemische Konstante C sei für $NO = 3{\cdot}7$, für $O_2 = 2{\cdot}8$[3].

Dann ist:

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 299 (1909).

[2] C. Engler u. J. Weissberg, Studien über Autoxydation. Braunschweig 1904.

[3] W. Nernst, Silliman lecture. Applications of thermodynamics to chemistry. Scribner sons. New York. 1907. S. 75.

$$\log k = 35 - \frac{\Sigma \mu q_0}{4{\cdot}571 \,.\, 300} - \frac{14{\cdot}924}{R} \log 300 - 4{\cdot}458$$

$$= 35 - \frac{\Sigma \mu q_0}{1371{\cdot}3} - 17{\cdot}764 - 4{\cdot}458.$$

Das zweite Glied kann also, da $\Sigma \mu c_0 T$ 4477·2 kal. beträgt, nicht viel mehr, als $2^1/_2$ Zehnerpotenzen an der Grösse der Geschwindigkeitskonstante ändern. Dieser Betrag ist erst ebenso gross, als der mögliche Fehler im ersten Glied, nicht viel grösser, als der des vierten Gliedes. Der des ausschlaggebenden dritten Gliedes dürfte nicht so gross sein. Es ist also ziemlich gleichgültig, ob wir den Zähler des zweiten Gliedes gleich Null oder 1000 setzen. Angesichts der sehr ungesättigten Natur des Stickoxyds scheint es angemessener, ihn fast gleich Null zu setzen. Wir wählen ihn gleich 30, um die Rechnung bequem zu gestalten. Dann ist das zweite Glied gleich 0·0219. Es wird der Zahlwert von k:

$$k = 5{\cdot}702 \,.\, 10^{12}\, \text{ccm}^2\, \text{g-Mol}^{-2}\, \text{sec}^{-1}.$$

Berechnet man jetzt für eine 0·01-Atm. entsprechende Anfangskonzentration und für den Umsatz bis auf 1 Prozent die erforderliche Zeit und setzt ein Gemisch von äquivalenten Mengen voraus, so ist allgemein die Zeit:

$$t = \frac{1}{2k}\left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right).$$

Man kann das zweite Glied in der Klammer vernachlässigen, da es in unserm Fall um vier Dezimalen hinter dem andern zurücksteht. Man findet die Zeit zu 13·3 Stunden. Sie kann wegen der Weite der Fehlergrenze auch noch 0·01 oder auch das Hundertfache betragen, was angesichts der ungeheuren Verschiedenheit chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten nicht viel ist.

Es ist von Interesse, ob die Veröffentlichung von seiten des Herrn Bodenstein experimentelle Ergebnisse mitteilen wird, die mit den hier berechneten ausreichend übereinstimmen. Der Grössenordnung nach ist das durchaus wahrscheinlich. Bedenkt man, dass zu dieser Berechnung nur die Kenntnis der Molarwärmen und Dampfdruckintegrationskonstanten der reagierenden Stoffe bekannt sein musste, dass die Grösse aber, die vor allem den Zahlenwert der Geschwindigkeit bestimmt, die absolute chemische Reaktionsgeschwindigkeit $\varkappa$ aus Reaktionen anderer Stoffe und anderer Reaktionsordnung, die bei andern Temperaturen verliefen, ermittelt wurde, so wird man dann, wenn die Übereinstimmung genügt, darin eine Bestätigung des Nernstschen Satzes und der hier entwickelten Theorie erblicken dürfen, die schwer in die Wagschale fällt.

Phys. Chem. Abt. d. Chem. Univ. Labor. Heidelberg, 28. Dezember 1910.

Diffusionsgeschwindigkeit und relative Grösse gelöster Moleküle.

Von

The Svedberg und Andrea Andreen-Svedberg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 10.)

Allgemeines.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in dieser Zeitschrift eine Untersuchung über die Diffusion von kolloiden Goldlösungen mitgeteilt[1]). Es stellte sich dabei heraus, dass die von W. Sutherland[2]), A. Einstein[3]) und M. v. Smoluchowski[4]) gegebene Diffusionsformel:

$$D = k \cdot \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta P} \quad \begin{cases} k = 1 \text{ (Sutherland und Einstein)} \\ k = {}^{64}/_{27} \text{ (v. Smoluchowski),} \end{cases}$$

wo D = den Diffusionskoeffizient,
R = die Gaskonstante,
T = die absolute Temperatur,
N = die Avogadrosche Konstante (= Anzahl der Moleküle in einem g-Molekül),
η = die Viskosität des Lösungsmittels,
P = den Radius der Teilchen

bedeuten, innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche gültig ist[5]). Ob dabei $k = 1$ oder $^{64}/_{27}$ zu setzen ist, konnte jedoch nicht experimentell entschieden werden[6]).

Diese Diffusionsformel kann, wie schon Sutherland und Ein-

---

[1]) The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 105—111 (1909).

[2]) Austral. Assoc. 10th Meet., Dunedin 1904. S. 117—21 (1905). Phil. Mag. (6) **9**, 781—85 (1905).

[3]) Ann. d. Physik [4] **17**, 549—560 (1905); **19**, 289—306 (1906).

[4]) Ann. d. Physik [4] **21**, 756—780 (1906).

[5]) Vgl. auch R. O. Herzog, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **3**, 83—84 (1908).

[6]) Über neue derartige Versuche, welche gezeigt haben, dass die Sutherland-Einsteinsche Form wahrscheinlich die richtige ist, wird der eine von uns an anderer Stelle berichten. Vgl. übrigens die theoretische Arbeit von Langevin, Compt. rend. **146**, 530—33 (1908). *Anm. während der Korrektur.*

stein hervorgehoben haben, auch für die Bestimmung von Teilchengrössen in molekulardispersen Systemen benutzt werden, vorausgesetzt, dass die diffundierenden Moleküle gross sind im Vergleich zu den Molekülen des Lösungsmittels. Einige Berechnungen von Molekulargrössen mit Hilfe bekannter Werte von Diffusionskoeffizienten wurden auch von Svedberg in dem erwähnten Aufsatz mitgeteilt. Svedberg verglich die mit Hilfe obiger Formel erhaltenen Werte der Molekulardimensionen mit denjenigen, welche auf andern Wegen mittels der kinetischen Gastheorie zu erhalten sind, und fand ziemlich gute Übereinstimmung[1]). Man ist natürlich geneigt, darin einen Beweis für die Richtigkeit der kinetischen Theorie zu erblicken. Da jedoch die Diffusionsformel auch auf den eben zu beweisenden kinetischen Anschauungen beruht, so ist vielleicht der Beweis nicht ganz einwandsfrei.

Wir haben deshalb versucht, mit Hilfe der obigen Diffusionsformel die Richtigkeit der Molekulartheorie in einer solchen Weise zu prüfen, dass die zu vergleichenden Werte möglichst unabhängig voneinander gewonnen waren. Diesem Versuche lag folgende Überlegung zugrunde. Die Diffusionsformel fordert, dass unter sonst gleichen Umständen Diffusionskoeffizient und Molekulardurchmesser umgekehrt proportional sein sollen. Anderseits kann man aus den Strukturformeln der organischen Chemie auf die relativen Dimensionen der Moleküle vieler Substanzen Schlüsse ziehen. Werden z. B. zwei Stoffe ausgewählt, deren Molekulardimensionen, nach den Strukturformeln zu beurteilen, im Verhältnis 2 : 1 stehen, so sollte die zweite dieser Substanzen doppelt so schnell wie die erste diffundieren. Wird diese Forderung experimentell bestätigt, so ist dies eine Stütze nicht nur für die Richtigkeit der Anschauungen, welche der molekular-kinetischen Diffusionsformel zugrunde liegen, d. h. für die Richtigkeit der Molekulartheorie, sondern auch dafür, dass die Strukturformeln der organischen Chemie wenigstens im grossen und ganzen ein Bild von dem Bau der Moleküle darstellen.

---

[1]) Für sehr grosse Moleküle stimmen die Werte noch viel besser überein, wie aus folgenden, von Svedberg später berechneten Zahlen zu ersehen ist:

	Radius des Moleküls in $\mu\mu$	
	nach der Formel $D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\eta P}$	nach den von Sutherland berechneten Molekularvolumina
Glukose	0·34	0·37
Mannit	0·36	0·38
Maltose	0·49	0·46
Raffinose	0·55	0·52

Anm. während der Korrektur.

Um die oben skizzierte Prüfung ausführen zu können, muss man also die Diffusionskoeffizienten von solchen Substanzen kennen, deren relative Molekulardimensionen nach Aussage der Strukturformeln annähernd bekannt sind. Unsere experimentelle Arbeit richtete sich darauf, derartige Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, denn ein Blick auf die bisherigen Bestimmungen zeigt, dass auf dem Gebiete der organischen Verbindungen, die für diese Prüfung allein geeignet sind, solche Messungen nur für einige wenige und für unsere Zwecke nicht brauchbare Substanzen ausgeführt worden sind. Die Ursache dazu ist wohl darin zu suchen, dass die experimentellen Schwierigkeiten hier besonders gross sind. Erstens kann nämlich die Konzentration bei den meisten organischen Körpern nicht durch eine gewöhnliche chemische Analyse bestimmt werden, zweitens muss man für viele Verbindungen, damit die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Diffusionsformel wenigstens angenähert erfüllt seien, Lösungsmittel mit kleinen Molekülen und infolgedessen von niedriger Viskosität wählen. Durch den letztern Umstand werden aber die von den Temperaturschwankungen verursachten Strömungen im Diffusionsgefäss leicht sehr gross.

Die Versuchsanordnung.

Für unsere Bestimmungen benutzten wir eine Methode, die der von Scheffer[1]) angegebenen analog war. Im Laufe der Untersuchung machten wir viele Erfahrungen, die uns veranlassten, eine sukzessive Abänderung der Apparatur vorzunehmen, um die verschiedenen Fehlerquellen möglichst zu eliminieren. Die endgültige Versuchsanordnung war die folgende (Figg. 1 und 2). Das Diffusionsgefäss bestand aus einem 30·5 mm weiten und 70 mm hohen Glasrohr *A*, dessen unteres plangeschliffenes Ende durch eine (mittels Bleioxydkitt in einer Metallfassung befestigte) Glasplatte verschlossen war; am obern Ende des Glasrohrs war ein mit Gewinde versehener Messingring gekittet. Der Deckel des Gefässes war gleichfalls aus Messing gearbeitet und konnte dank des erwähnten Gewindes auf dem Rohr festgeschraubt werden; eine in eine Rinne eingelassene Packung sorgte für gute Dichtung. In dem Deckel waren zwei Messingrohre *a* und *b* befestigt; *b* diente zur Aufnahme eines andern, darin gut eingeschliffenen, aber beweglichen und mit Canadabalsam abgedichteten Messingrohrs *c*, in dem die Glaspipette *B* festgekittet war; auf *a* wurde ein Gummischlauch *C* befestigt. Die Pipette hatte zwischen zwei Marken M_1 und M_2 eine

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 390 (1883).

Kapazität von 10 ccm und war mit einem T-gebohrten Hahn versehen, so dass das Rohr D abwechselnd mit B (1) und mit E (2) in Verbindung gesetzt werden konnte. Bei der Stellung (3) waren D, B und E voneinander vollständig getrennt.

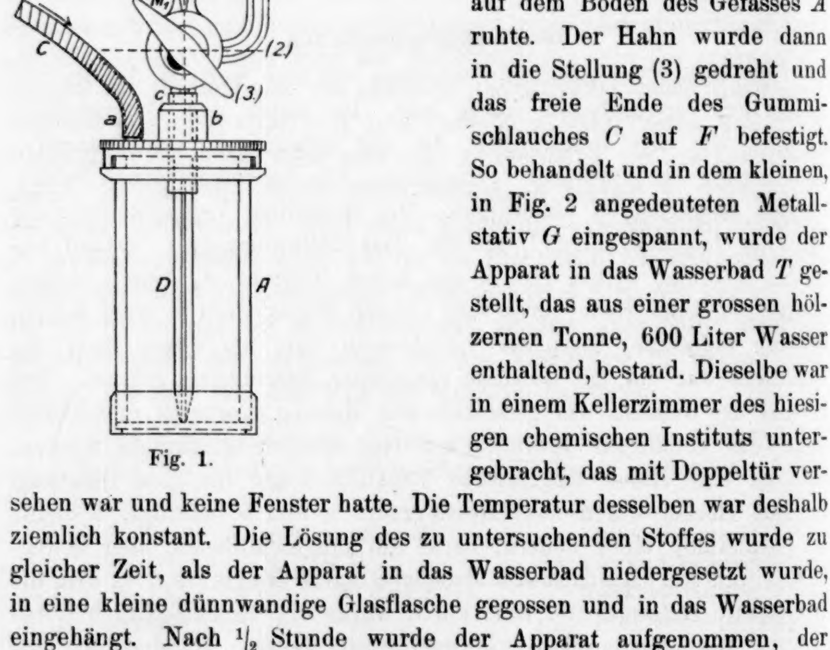


Fig. 1.

Die Konstante h^2 des Apparats[1]) betrug 0·5041 qcm.

Die Diffusionsversuche führten wir folgenderweise aus. Nachdem das Diffusionsgefäss mit 30 ccm Lösungsmittel beschickt war, wurde der Deckel möglichst fest aufgeschraubt (wobei zur vollständigen Dichtung noch ein wenig Adeps lanae auf das Gewinde gebracht wurde), und die Pipette so weit heruntergeschoben, dass das Ende des Rohres D auf dem Boden des Gefässes A ruhte. Der Hahn wurde dann in die Stellung (3) gedreht und das freie Ende des Gummischlauches C auf F befestigt. So behandelt und in dem kleinen, in Fig. 2 angedeuteten Metallstativ G eingespannt, wurde der Apparat in das Wasserbad T gestellt, das aus einer grossen hölzernen Tonne, 600 Liter Wasser enthaltend, bestand. Dieselbe war in einem Kellerzimmer des hiesigen chemischen Instituts untergebracht, das mit Doppeltür versehen war und keine Fenster hatte. Die Temperatur desselben war deshalb ziemlich konstant. Die Lösung des zu untersuchenden Stoffes wurde zu gleicher Zeit, als der Apparat in das Wasserbad niedergesetzt wurde, in eine kleine dünnwandige Glasflasche gegossen und in das Wasserbad eingehängt. Nach $^1/_2$ Stunde wurde der Apparat aufgenommen, der Hahn in Stellung (1) gedreht, das Lösungsmittel bis zur Marke M_1 auf-

[1]) Über die Bedeutung dieser Konstante siehe Scheffer, loc. cit.

gesaugt, der Hahn wieder in Stellung (3) gedreht, die Lösung rasch bis zur Marke M_2 eingefüllt, das Ende des Schlauchs C wieder auf F befestigt und der Apparat in das Wasserbad niedergelegt. Nach $^1/_2$—1 Stunde wurde der Hahn vorsichtig in Stellung (1) gedreht. Die Lösung begann dabei in dem Diffusionsgefäss langsam niederzuströmen. Zur vollständigen Entleerung der Pipette B waren (mit $CH_3 . OH$ als Lösungsmittel) 10—15 Minuten erforderlich.

Die Trennung der Flüssigkeit in vier gleichgrossen Schichten geschah nach Verlauf einer geeigneten Zeit in folgender Weise. Zuerst wurde der Hahn in die Stellung (2) gedreht, dann löste man den Gummischlauch bei F vorsichtig ab und befestigte ihn auf der mit dem bei der Diffusion benutzten Lösungsmittel beschickten Waschflasche W. Nachdem unter das Ende des Rohres E ein Messkolben H von 10 ccm (Einguss) gebracht war, pressten wir mit Hilfe des Gasometers K Luft durch das Rohr a in den Apparat. Die Flüssigkeit begann dabei langsam in den Kolben K einzutropfen. Die dritte und zweite Schicht (von oben her gerechnet) wurden in ähnlicher Weise abgemessen. In dem Diffusionsgefäss verblieb die Schicht 1.

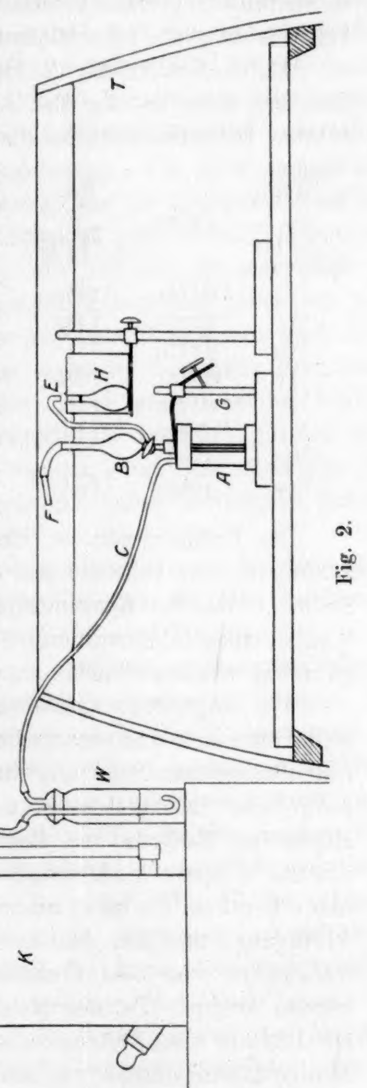


Fig. 2.

Die wesentlichen Vorteile dieser Apparatur sind: 1. dass die Temperatur der Flüssigkeit bis zur vollständigen Trennung der Schichten sehr konstant gehalten werden kann; 2. dass die Flüssigkeit vor Erschütterungen sehr gut geschützt ist, weil der Apparat, nachdem die

Diffusion angefangen hat, nur zweimal mit der Hand berührt zu werden braucht [beim Lösen des Schlauchs bei F und beim Drehen des Hahns in Stellung (2)]. Dazu kommt noch, dass die Verdrängung der Flüssigkeit mit Luft ein sehr bequemes und sauberes Arbeiten gestattet.

Als ein Beispiel für die Genauigkeit des Verfahrens mögen folgende zwei mit einer aus 5 g $NaCl + 100$ ccm H_2O bereiteten Lösung ausgeführten Diffusionsversuche dienen.

Nummer der Schicht von oben her gerechnet	g *NaCl*	Zeit in Tagen (= 24 St.)	Temp.	D	D_{mittel}	D nach *Heimbrodt*[1]) berechnet
I	0·0191	1·696	16·56—16·54°	1·07		
II	0·0618	1·696	„	1·01	1·04	1·029
III	0·1570	—	„	—		
IV	0·2487	1·685	„	1·04		
I	0·0186	1·692	16·40—16·29°	1·05		
II	0·0629	1·692	„	1·01	1·02	1·024
III	0·1590	—	„	—		
IV	0·2562	1·680	„	1·01		

Die Diffusionszeit ist hier vom Beginn der Niederströmung der Lösung bis zur vollständigen Abtrennung der betreffenden Schicht gerechnet. Da die Konzentrationsbestimmungen nicht mit allergrösster Sorgfalt ausgeführt wurden, so dürfte die Genauigkeit noch etwas höher getrieben werden können.

Viel ungünstiger gestalten sich im allgemeinen die Verhältnisse, wenn man sich den organischen Köpern zuwendet infolge der hier eintretenden grossen Schwierigkeit den Gehalt der verschiedenen Schichten an gelöster Substanz genau zu bestimmen. Die zurzeit zuverlässigste allgemeine Methode zur Bestimmung der Konzentration eines organischen Körpers in Lösung dürfte auf der Messung des Brechungsindex beruhen. Es stand uns ein Zeisssches Eintauchrefraktometer zur Verfügung, mit dem bei guter Konstanthaltung der Temperatur eine Genauigkeit von 3—4 Einheiten der fünften Dezimale von n_D erreicht werden konnte. Da der Messbereich dieses Instruments ziemlich eng ist (1·32539 bis 1·36640), so waren wir von vornherein auf nur einige wenige Lösungsmittel (mit niedrigem Brechungsindex) beschränkt. Das zu wählende Lösungsmittel musste noch zwei andern Bedingungen ge-

[1]) Die Bestimmungen von F. Heimbrodt (Diss. Leipzig 1903) wurden mit Hilfe der sehr genauen Methode der gekrümmten Lichtstrahlen ausgeführt. Bei der Berechnung benutzten wir den von Öholm, Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 309—349 (1905) angegebenen Temperaturkoeffizienten 0·025.

nügen: es sollte aus möglichst kleinen Molekülen bestehen und ein gutes Lösungsmittel für organische Substanzen sein. Als unsern Zwecken am besten entsprechend, fanden wir Methylalkohol. Da der Brechungsindex des Methylalkohols einen bedeutenden Temperaturkoeffizienten besitzt, so musste auf genaues Konstanthalten der Temperatur während der Messungen sorgfältig geachtet werden. Das Eintauchrefraktometer (mit der zu untersuchenden Lösung in dem aufsteckbaren Metallbecher des Instruments eingeschlossen) war in einen mit Glaswand versehenen Wasserthermostaten möglichst tief eingetaucht. Vor jeder endgültigen Ablesung wurde das Refraktometer wenigstens 10 Minuten in der auf einer Temperatur von $17.50 \pm 0.02^{\circ}$ konstant gehaltenen Wassermasse gelassen. Alle Bestimmungen wurden mit Natriumlicht ausgeführt.

Bei der Wahl der zu untersuchenden Substanzen haben wir versucht, solche Körper zu finden, deren Molekulardimensionen nach Aussage der Strukturformeln in möglichst einfacher Beziehung zueinander stehen, und auch darauf geachtet, dass die zu vergleichenden Verbindungen in chemischer Hinsicht verwandt sind. Die Moleküle derselben mussten auch möglichst gross im Verhältnis zu den Molkülen des Lösungsmittels (des Methylalkohols) sein und keiner merklichen elektrolytischen Dissoziation unterzogen sein.

Untersucht und verglichen wurden einerseits die Kohlenwasserstoffe: Benzol, Naphtalin, Diphenyl und Triphenylmethan, anderseits die stickstoffhaltigen Verbindungen: Pyridin und Chinolin.

Was die Fehler in den erhaltenen Diffusionskoeffizienten betrifft, so sind dieselben, wie schon hervorgehoben wurde, zum grössten Teil durch die mangelhafte Methode zur Bestimmung der Konzentration bedingt. Da die Fehler in den gemessenen Brechungsindizes im Mittel 3—4 Einheiten der 5. Dezimale betragen, so folgt aus den Beziehungen zwischen Konzentration und Brechungsindex für die untersuchten Substanzen, dass die Konzentration im Mittel um etwa ± 0.02 g Substanz auf 100 g Lösungsmittel falsch gefunden wird. Für die am stärksten brechenden Substanzen Chinolin, Naphtalin, Diphenyl und Triphenylmethan ist der Fehler ein wenig kleiner, für die weniger stark brechenden Benzol und Pyridin ein wenig grösser. Bei einer Lösung von 0·25 g Substanz auf 100 g Lösungsmittel kann also der bei der Konzentrationsbestimmung begangene Fehler bis 8 % betragen. Da der Fehler beim Ermitteln des Brechungsindex von der Konzentration unabhängig ist, so kann dieser Übelstand dadurch zum Teil gehoben werden, dass nur mit Lösungen von relativ hoher Konzentration gearbeitet wird. Ein anderer Fehler, den wir gleichfalls durch Arbeiten

mit mehr konzentrierten Lösungen vermeiden konnten, liegt in der Schwierigkeit, eine Lösung unter das Lösungsmittel zu schichten, wenn das spez. Gew. der Lösung allzu nahe an demjenigen des Lösungsmittels liegt. Allzu weit in dieser Richtung darf man aber deshalb nicht gehen, weil die molekular-kinetische Diffusionsformel eben nur für verdünnte Lösungen gültig ist. Im folgenden teilen wir nur solche Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten mit, bei denen die Konzentration der gemessenen Schicht über 0·4 % war.

Das Beobachtungsmaterial.

Die Beziehung zwischen Konzentration und Brechungsindex.

Substanz	Konzentration in		Brechungsindexdifferenz: Lösung—Lösungsmittel
	g Subst. + 100 ccm Lösungsmittel	g Subst. auf 100 ccm Lösung	
Benzol		15·660	0·02982
		10·572	0·02009
		4·958	0·00945
		3·003	0·00570
		1·501	0·00287
		0·813	0·00154
		0·407	0·00078
Naphtalin	3·230		0·00909
	1·615		0·00456
	0·808		0·00229
Diphenyl	5·527		0·01506
	2·764		0·00764
	2·260		0·00624
	1·382		0·00391
	1·130		0·00317
	0·283		0·00083
Triphenylmethan	1·148		0·00314
	0·574		0·00156
	0·434		0·00118
Pyridin		11·959	0·02278
		5·980	0·01145
		1·596	0·00306
		0·798	0·00151
Chinolin		3·964	0·01132
		1·982	0·00570

Da die Beziehung zwischen Konzentration und Brechungsindex innerhalb des benutzten Gebiets bei allen diesen Substanzen genau linear gefunden wurde, so konnte immer die Konzentration mit Hilfe einer Bestimmung der Brechungsindexdifferenz durch graphische Interpolation ermittelt werden.

Die Diffusionskoeffizienten.

Substanz	Konzentration in g Substanz auf 100 ccm Lösung	Temperatur	Schichtnummer von oben her gerechnet	Zeit[1] in Tagen (= 24 St.)	Brechungsindex der Schicht	Brechungsindex des Methylalkohols	Konzentration der Schicht	D	D_{Mittel}
Benzol	15·860	14·36—14·47	II	0·627	1·33234	1·32979	1·35	1·79	
			IV	0·615	1·34754	1·32979	9·35	1·83	
									1·81
	7·798	14·20—14·38	II	0·585	1·33101	1·32979	0·64	1·87	
			IV	0·571	1·33864	1·32979	4·65	1·91	
									1·89
	3·969	14·49—14·65	II	0·754	1·33059	1·32979	0·42	1·86	
			IV	0·742	1·33395	1·32979	2·19	1·89	
	in g Substanz auf 100 ccm Lösungsmitt.								1·88
Naphtalin	2·612[2]	16·10—16·10	IV	0·359	1·33651	1·33289	1·28	1·37	
	2·531	14·48—14·40	IV	0·818	1·33399	1·32979	1·49	1·39	
									1·38
Diphenyl	3·685	14·69—14·59	IV	0·831	1·33578	1·32979	2·16	1·39	
	2·673	14·53—14·50	IV	0·761	1·33435	1·32979	1·64	1·29	
	2·503	14·58—14·55	IV	0·688	1·33412	1·32979	1·56	1·35	
									1·34
Triphenylmethan	1·148	14·58—14·75	IV	0·856	1·33190	1·32979	0·78	0·77	
	1·071	14·30—14·29	IV	0·808	1·33181	1·32979	0·74	0·76	
	1·046	14·79—14·81	IV	1·802	1·33140	1·32979	0·59	0·73	
	in g Substanz auf 100 ccm Lösung								0·75
Pyridin	4·250	14·22—14·19	IV	0·865	1·33449	1·32979	2·47	1·37	
	3·800	14·22—14·21	IV	0·814	1·33403	1·32979	2·23	1·41	
	1·596[2]	—	IV	0·200	1·33366	1·33185	0·96	1·33	
									1·37
Chinolin	6·543	14·38—14·26	II	0·842	1·33116	1·32979	0·48	1·18	
			IV	0·831	1·34151	1·32979	4·10	1·10	
	3·895	14·20—14·25	IV	0·815	1·33675	1·32979	2·44	1·12	
									1·13

[1]) Die Diffusionszeit ist vom Beginn der Niederströmung der Lösung bis zur Abtrennung der halben Schicht gerechnet worden.

[2]) Dieser Versuch ist mit einem andern Apparat ausgeführt worden, bei dem $h^2 = 0{\cdot}1272$ qcm war.

Besprechung der Resultate.

Über die relativen Molekulardimensionen der untersuchten Substanzen: Benzol, Naphtalin, Diphenyl, Triphenylmethan, Pyridin und Chinolin geben die Strukturformeln der organischen Chemie folgende Auskünfte.

1. Triphenylmethan—Benzol.

Das Triphenylmethanmolekül ist aus einem Kohlenstoffatom als Kern und vier darum durch einfache Bindungen (d. h. „frei beweglich") orientierten Gruppen: drei Benzolringe und einem Wasserstoffatom, aufgebaut. Das Molekül kann also als eine Sphäre mit dem Kohlenstoffatom als Mittelpunkt aufgefasst werden, innerhalb dessen Volumen die Benzolringe und das Wasserstoffatom infolge ihrer relativ grossen Freiheit beständige Bewegungen ausführen.

Das ringförmige Benzolmolekül kann hinsichtlich der gegen die Diffusionsbewegung desselben seitens des Lösungsmittels ausgeübten Reibung einer Sphäre äquivalent gesetzt werden, deren Diameter höchstens demjenigen des Benzolrings gleichkommen kann, wahrscheinlich aber etwas kleiner sein dürfte.

Der Diameter des Triphenylmethanmoleküls soll also etwas grösser als der doppelte Diameter des Benzolmoleküls sein.

2. Naphtalin—Diphenyl. Naphtalin—Benzol.
Diphenyl—Benzol.

Die Moleküle des Naphtalins und des Diphenyls bestehen, beide aus zwei Benzolringen: Naphtalin aus einem vollständigen und einem unvollständigen, Diphenyl aus zwei vollständigen. In Diffusionshinsicht muss also das Naphtalinmolekül einer etwas kleinern Sphäre als das Triphenylmolekül äquivalent gesetzt werden. Der Moleküldiameter der beiden Stoffe muss kleiner als derjenige des Triphenylmethans und grösser als derjenige des Benzols sein.

3. Chinolin—Pyridin.

Das Chinolinmolekül ist als ein Naphtalinmolekül zu betrachten, in dem eine *CH*-Gruppe durch *N* ersetzt worden ist. Das Pyridinmolekül steht in analoger Beziehung zum Benzolmolekül. Aus diesen Tatsachen ist zu schliessen, dass der Wert des Verhältnisses: Diameter des Chinolinmoleküls / Diameter des Pyridinmoleküls etwa gleich dem Wert des Verhältnisses: Diameter des Naphtalinmoleküls / Diameter des Benzolmoleküls sein muss.

Vergleichen wir nun an Hand dieser Überlegungen die von der

molekular-kinetischen Diffusionsformel geforderten Verhältnisse zwischen den Moleküldiametern mit den von den Strukturformeln angezeigten Verhältnissen, so erhalten wir folgende Resultate.

Substanz	D
Benzol	1·89[1]
Naphtalin	1·38
Diphenyl	1·34
Triphenylmethan	0·75
Pyridin	1·37
Chinolin	1·13

Verglichene Substanzen	Verhältnis der Moleküldiameter nach der molekular-kinetischen Diffusionsformel	Verhältnis der Moleküldiameter nach den Strukturformeln der organischen Chemie
Triphenylmethan / Benzol	2·52	etwas über 2
Naphtalin / Diphenyl	1·03	ein wenig über 1
Chinolin / Pyridin	1·21	etwa gleich
Naphtalin / Benzol	1·37	etwa gleich

Aus den Diffusionskoeffizienten ist ferner zu ersehen, dass die von den Strukturformeln geforderte Stellung des Naphtalins und Diphenyls zwischen Benzol und Triphenylmethan auch durch die Diffusionsgeschwindigkeit dieser Stoffe angezeigt wird.

Eine exakte zahlenmässige Übereinstimmung ist natürlich nicht zu erwarten, erstens weil die Strukturformeln nur eine ungefähre Schätzung der relativen Molekulardimensionen zulassen, zweitens weil bei so relativ kleinen Molekülen wie die von uns untersuchten der von seiten des Lösungsmittels gegen die diffundierenden Moleküle ausgeübte Reibungswiderstand ausser von dem Moleküldiameter wahrscheinlich auch von der chemischen Natur des Moleküls abhängig ist. Bei der obigen Prüfung haben wir deshalb immer nur solche Verbindungen unmittelbar verglichen, die in chemischer Hinsicht verwandt sind.

Über die experimentelle Prüfung der von der molekular-kinetischen Diffusionsformel geforderte Beziehung $\frac{D_1}{D_2} = \frac{T_1 \eta_2}{T_2 \eta_1}$ wird der eine von uns an anderer Stelle berichten.

[1]) Es ist der Mittelwert aus den beiden bei niederer Konzentration ausgeführten Benzolversuchen benutzt worden.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Dezember 1910.

Die Einwirkung von Brom auf Ameisensäure.

Von

A. F. Joseph[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 12. 10.)

Der Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Ameisensäure ist neuerdings von Bognar[2]) bearbeitet worden, der zeigte, dass der Verlauf der einfachen Reaktion

$$Br_2 + HCOOH = 2HBr + CO_2$$

durch den gebildeten Bromwasserstoff aus zwei Gründen gestört wird, erstens wegen der Verminderung der Dissociation der Ameisensäure, wodurch die Zahl der $COOH$-Ionen verringert wird, und zweitens wegen der Bildung von Br_3-Ionen, die augenscheinlich nur eine geringe oder gar keine Einwirkung auf Ameisensäure ausüben.

Ich war selbst zu ähnlichen Ergebnissen gelangt, doch ist mir die erwähnte Abhandlung zuvor gekommen. Da indessen meine Versuche einige von Bognar nicht berührte Punkte behandelten, kann diese Notiz seine Arbeit ergänzen und auch die Aufmerksamkeit auf den Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen und einigen andern Eigenschaften von Bromlösungen lenken. In meinen Versuchen waren die Lösungen zu Anfang sowohl in bezug auf Brom wie auch auf Ameisensäure $^1/_{10}$-normal. Sie waren also viel konzentrierter als bei Bognar, und die folgende Tabelle zeigt im groben, wie der Zusatz verschiedener Verbindungen zum Reaktionsgemisch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.

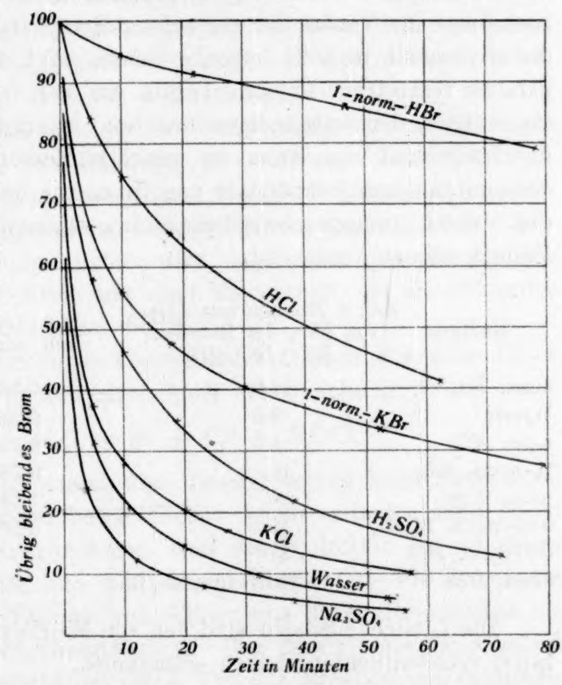
Der Verlauf der Reaktion wird durch die Kurven dargestellt, in denen die Zeit und das vorhandene Brom aufgetragen sind. Die Anfangskonzentration an letzterm ist dabei in jedem Falle gleich 100 gesetzt worden. Zwei Tatsachen werden dadurch deutlich gezeigt: die enorme Verzögerungswirkung des Bromwasserstoffs und die merkwürdige Beschleunigung durch Natriumsulfat. Die andern Kurven zeigen, dass Salzsäure, Kaliumbromid, Schwefelsäure und Kaliumchlorid Verzöge-

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 529 (1910).

Medium, in dem die Reaktion verlief.	Zeit, während der die Reaktion bis zur Hälfte verlaufen war.
Wasser	ungefähr 2 Minuten
1-norm. Natriumsulfat	weniger als 1 Minute
1- „ Kaliumchlorid	3 Minuten
0·85- „ Schwefelsäure	8 „
½- „ Kaliumbromid	4½ „
1- „ „	15 „
0·9- „ Salzsäure	40 „
0·25- „ Bromwasserstoff	17 „
0·32- „ „	40 „
1- „ „	Nur 20 % in 70 Minuten

rungen hervorrufen, ähnlich wie Bromwasserstoff, aber schwächer. Die verzögernde Wirkung der Halogenverbindungen beruhen alle zum Teil auf der Bildung von Trihalogenionen (oder solche enthaltenden undissociierten Molekülen) wie Br_3', $ClBr_2'$ (oder vielleicht undissociiertes KBr_3, $HClBr_2$ usw.) die viel weniger reaktionsfähig sind als gewöhnliches molekulares Brom. Die Wirkung der Wasserstoffionen besteht in einer Verzögerung durch Verminderung der Konzentrationen der $COOH$-Ionen, die augenscheinlich allein in der Lage sind, oxydiert zu werden.



Es ist aber nicht so leicht, die beschleunigende Wirkung von Natriumsulfat zu erklären. Ich habe an anderer Stelle[1]) hervorgehoben, dass die Reaktion zwischen Brom und Ameisensäure, die gewöhnlich eine lange Zeit erfordert, durch Zusatz eines Überschusses von Natriumacetat in wenigen Sekunden zum Ablauf gebracht werden kann. Dies beruht zweifellos auf der hierdurch be-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **29**, 1189 (1910).

wirkten starken Verminderung der Konzentration der Wasserstoffionen. Da Schwefelsäure weniger dissociiert ist als Bromwasserstoff — die Dissociation beträgt für die beiden Säuren in normaler Lösung 80, bzw. 60 % —, so ist es möglich, dass die durch das Natriumsulfat hervorgerufene Beschleunigung auf derselben Ursache beruht, wie die durch das Natriumacetat bewirkte, nur ist natürlich der Effekt viel kleiner.

Zwei weitere Eigenschaften von Brom in Lösung, die durch den Zusatz von Säuren und Salzen ausgesprochen beeinflusst werden, seien hier berührt. Die Zugabe von Chloriden und Bromiden erhöht die Löslichkeit, während Natriumsulfat dieselbe vermindert. Die zweite Eigenschaft ist der Dampfdruck. Ich habe eine (noch nicht abgeschlossene) Reihe von Versuchen angestellt über die Geschwindigkeit, mit welcher Brom auf die von Perman[1]) beschriebene Weise, durch einen Luftstrom aus Lösungen entfernt wird. Der Zusatz von Salzen beeinflusst die Verdampfungsgeschwindigkeit in der gleichen Weise wie die Löslichkeit, und die folgende Tabelle zeigt, dass die drei Wirkungen parallel verlaufen. Kolonne I gibt die zur Oxydation von Ameisensäure (65 % der vollständigen Reaktion) erforderliche Zeit, Kolonne II die Löslichkeit von Brom im gleichen Medium und Kolonne III die Verdampfungsgeschwindigkeit von Brom aus demselben Medium, wobei die Verdampfungsgeschwindigkeit aus wässeriger Lösung gleich der Einheit gesetzt worden ist.

Medium.	Zeit in Minuten zum Ablauf von 65 % der Reaktion $Br + HCOOH$.	Mol. Löslichkeit von Br.	Verdampfungsgeschwindigkeit, Wasser = 1.
norm. Na_2SO_4	1·5	0·146	1·2
Wasser	3·5	0·212	1·0
norm. KCl	5	0·359	0·70
$^1/_2$-norm. KBr	10	0·735	0·23
norm. KBr	20	1·23	0·10
0·85-norm. H_2SO_4	19	0·187	—
0·9-norm. HCl	87	—	—
norm. HBr	400 (extrapoliert)	—	0·07

Die Löslichkeitsdaten sind den von Worley[2]) und von Mc Lauchlan[3]) veröffentlichten Zahlen entnommen.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird bestimmt, indem man die Menge x des Broms ermittelt, die in verschiedenen Zeiträumen durch einen konstanten Luftstrom weggeführt wird, wobei sich findet, dass

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 868 (1895).
[2]) Journ. Chem. Soc. 87, 1107 (1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 44, 617 (1903).

$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$. Hierin bedeutet a die anfänglich vorhandene Menge; k ist demnach proportional der Verdampfungsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ für Bromlösungen gleicher Konzentration, und die Werte in der dritten Kolonne geben das Verhältnis von k für die betreffende Lösung verglichen mit demjenigen für Wasser.

Die durch Natriumsulfat hervorgerufene Löslichkeitsverminderung ist vorauszusehen, da sie mit der allgemeinen Regel in Übereinstimmung steht, dass die Auflösung eines zweiten Stoffes die Löslichkeit des ersten vermindert, falls zwischen beiden keine chemische Reaktion stattfindet. Man wird auch erwarten, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit von der Löslichkeit abhängen wird. Die Löslichkeit ist ein Anzeichen für die Affinität zwischen Lösungsmittel und Gelöstem und die Verdampfungsgeschwindigkeit hängt von der Beharrlichkeit ab, mit der das Lösungsmittel das Gelöste zurückhält. Dies wird ferner durch die Tatsache illustriert, dass aus Tetrachlorkohlenstofflösung (in der Brom sehr leicht löslich ist) die Verdampfungsgeschwindigkeit des Broms nur ungefähr $^1/_{12}$ von derjenigen aus wässeriger Lösung beträgt, obgleich kein Grund vorliegt, anzunehmen, dass eine chemische Reaktion in Frage kommt. Es ist möglich, dass die weitere Untersuchung dieser Frage interessante Ergebnisse liefern wird, da wir hier einen Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und einer Eigenschaft, die in verdünnter Lösung untersucht werden kann, haben.

Die Natriumsulfatwirkungen können anders betrachtet werden. Chlor ist in Lösung teilweise hydrolysiert, nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = H^{\cdot} + Cl' + HClO.$$

Obgleich Jakowkin[1]) fand, dass dieser Vorgang beim Brom nicht bis zu einem einigermassen beträchtlichen Grade verlaufen kann, so ist es doch gerechtfertigt, anzunehmen, dass die Hydrolyse bis zu einem geringen Betrage eintritt, und dass sowohl Wasserstoff- wie Bromionen vorhanden sind. (Die Fällung von Silbernitrat durch Bromwasser beweist die Gegenwart von Bromidionen.) Der Zusatz eines Haloidsalzes wird (unter Komplexionbildung) einen Teil der Bromidionen entfernen, und die Hydrolyse wird weiter gehen als in reinem Wasser. Das Brom wird indessen in verbundenem Zustande vorliegen und wird weder leicht verdampfen, noch eine oxydierende Wirkung ausüben. Andererseits wird der Zusatz eines Salzes, das, wie das Natriumsulfat, sich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 518 (1897).

nicht mit den Bromionen verbindet, die Hydrolyse zurückdrängen und dadurch die Konzentration der Wasserstoffionen und Bromkomplexe vermindern. Auf diese Weise wird mehr Brom frei bleiben, und sowohl der Dampfdruck wie die oxydierende Wirkung wird so erhöht werden. Der Einfluss auf die Löslichkeit wird von der gleichen Grössenordnung sein. Die Gegenwart von Bromionen wird bestrebt sein, die Löslichkeit zu erhöhen. Zusatz von Halogenionen wird sie erhöhen, während Natriumsulfat sie, infolge der Verminderung der Hydrolyse, verringern wird.

Zusammenfassung.

1. Bognars Angaben über den Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Ameisensäure können durch die Beobachtung ergänzt werden, dass die Reaktion durch Zusatz von Chloriden, Bromiden und Säuren verzögert und durch Natriumsulfat beschleunigt wird.

2. Die Wirkungen, die durch diese Verbindungen hervorgebracht werden, gehen denjenigen parallel, welche sie auf den relativen Dampfdruck von Bromlösungen, gemessen durch die Verdampfungsgeschwindigkeit von Brom aus denselben, ausüben.

3. Sie gehen ebenfalls parallel den Wirkungen, die in den betreffenden Lösungen auf die Löslichkeit des Broms ausgeübt werden.

Ceylon Medical College Colombo, den 16. November 1910.

Heterogene Gleichgewichte bei dissociierenden Verbindungen.

Dritter Teil.

Von

F. E. C. Scheffer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 12. 10.)

Im zweiten Teil dieser Arbeit habe ich eine Reihe quantitativer Untersuchungen mitgeteilt über heterogene Gleichgewichte, welche im System Schwefelwasserstoff—Ammoniak auftreten können[1]). Die Raumfigur dieses Systems, welche dem Typus I der im ersten Teil[2]) erwähnten möglichen Figuren angehört, zeigt ein Schneiden der kritischen Linie mit der Dreiphasenkurve der Verbindung NH_4HS; von den beiden kritischen Endpunkten (wo kritische Erscheinungen der gesättigten Lösungen auftreten) liegt der eine in der Nähe des kritischen Punktes der ersten (meist flüchtigen) Komponente H_2S; der zweite konnte wegen des sehr hohen Druckes nicht erreicht werden. Die Dreiphasenlinie der Verbindung (Koexistenz von fester Verbindung, Flüssigkeit und Dampf), welche durch diese Begegnung der kritischen und Dreiphasenlinie in zwei Stücke zerschnitten wird, liegt an der H_2S-Seite in der Nähe der Flüssigkeit—Dampflinie des H_2S; der andere Teil zeigt einen merkwürdigen Lauf: bei niedrigen Temperaturen ist der Druck gering, steigt jedoch bei 100° beträchtlich an; in der Nähe von 116 bis 117° zeigt die Dreiphasenlinie einen praktisch vertikalen Lauf in der P-T-Projektion [siehe Fig. 11 im zweiten Teile[1])].

Die Bestimmung dieser Linie lieferte grosse Schwierigkeiten, weil das Gleichgewicht nur langsam erreicht wurde. Ein frappantes Beispiel liefert die Überhitzung, welche bei der Bestimmung des Flüssigkeitspunktes der Dreiphasenlinie in einem Röhrchen mit 67 % NH_3 auftrat[3]). Ungeachtet dieser Schwierigkeiten konnten die qualitativen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 671 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 214 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 687 (1910).

Erscheinungen jedoch ganz sichergestellt werden, weil die Änderung der Dampfdrucke mit der Temperatur meistens bedeutend grösser sind als die mit der angewandten Methode unvermeidlichen experimentellen Fehler. Diese Fehler äussern sich in sehr verschiedenem Masse: bei niedrigen Temperaturen konnte ich die Temperatur mittels der erwähnten Erhitzungsmethode leicht auf 0·2° konstant erhalten; die Drucke wurden dann bestimmt bei grossem Dampfvolumen nach längerm Warten. Meistens wurden zwei Grenzen bestimmt, wo verschiedene Transformationen auftraten, welche meistens 1 bis 2 Atmosphären auseinander lagen; das arithmetische Mittel lieferte mir dann nach den nötigen Korrektionen den meist wahrscheinlichen Druckwert. Bei höhern Temperaturen, im praktisch vertikalen Teil der Linie, wurden die Dreiphasenpunkte auf andere Weise bestimmt; nicht die Temperatur, sondern der Druck wurde hier so gut wie möglich konstant gehalten, und dann wurde durch sehr langsame Erhitzung die Temperatur bestimmt, wo eine Transformation der drei Phasen auftrat.

Es ist einleuchtend, dass besonders unterhalb etwa 90° die konstanten Fehler der Methode bedeutend hervortreten. Drucke unterhalb 20 Atm. werden von einem Metallmanometer bis 250 Atm. nicht genau angegeben; die Nachwirkung des Manometers, welches längere Zeit den Dreiphasendruck anzeigen musste bei steigender und sinkender Temperatur, die Korrektionen wegen verschiedener Höhe des Quecksilbers im Versuchsrohr und im weiten Teile der Pressbüchse, welche von 0·5 bis 0·8 Atm. variierte, erreichen bei niedrigen Drucken einen grossen prozentischen Wert. Werte unterhalb 7 Atm., welche nur sehr annähernd sein konnten, habe ich deshalb im zweiten Teile dieser Arbeit nicht angegeben.

Das Obenstehende war die Ursache, dass ich eine wiederholte Bestimmung der Dreiphasengleichgewichte bei niedrigen Temperaturen mit einem besonders darauf eingerichteten Apparate nützlich erachtete. Ausserdem würde es dann möglich sein, etwas Näheres über die Gestalt der Raumfigur bei niedrigen Temperaturen auszusagen.

Herstellung des Gemisches.

Die Vorrichtung, welche der Hauptsache nach mit derjenigen, welche ich für meine frühern Bestimmungen benutzte, übereinstimmte, ist in der Fig. 1 abgebildet. Mittels der beiden Hähne *A* und *B* wurden die beiden Entwicklungsapparate, welche den früher benutzten gleich waren[1]), und welche nicht in der Figur angegeben sind, mit dem

[1]) Loc. cit. Figg. 10a und b.

gezeichneten Apparate verbunden. Die beiden Gase wurden auf bekannte Weise bereitet und nach Reinigung in den Gefässen *E* und *F* aufbewahrt[1]). Das Füllen des Versuchsrohrs geschah jedoch auf völlig andere Weise: Weil ich nur eine Wiederholung der Druckwerte der Dreiphasenlinie beabsichtigte und hierzu die Konzentration des Gemisches nicht genau zu kennen brauchte, konnte ich das Überführen der Gase mittels einer Quecksilberbirne vermeiden; der Kontakt der Gase mit der grossen Masse nicht völlig trocknem und luftfreiem Quecksilber würde eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zur Folge haben können.

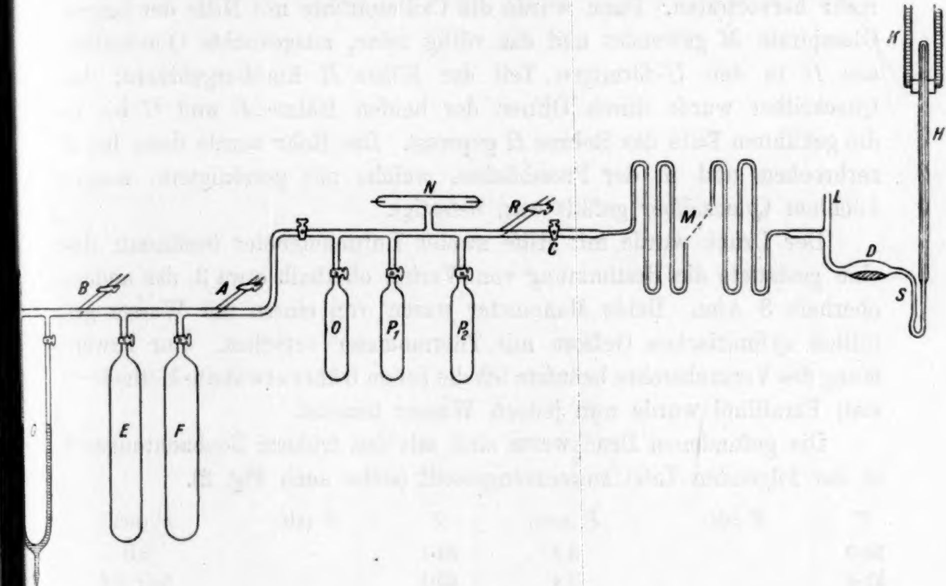


Fig. 1.

Eine zweite Verbesserung erreichte ich auf folgende Weise: weil die zu beobachtenden Drucke 20 Atm. nicht überschreiten, war es nicht nötig, das Versuchsrohr aus Jenenser Glas herzustellen; der Apparat konnte also mit dem Cailletetrohre durch Verschmelzen verbunden werden, und die früher benutzte Kautschukverbindung und ein durch Verbrechen derselben abermaliger Kontakt mit nicht völlig reinem Quecksilber wurde dadurch vermieden.

Drittens war es mir möglich, bei diesen Versuchen ein Rohr von grösserm Lumen zu benutzen (mit etwa 5 mm innerm Durchmesser), was die Erreichung des Gleichgewichtes nur fördern konnte.

Ich arbeitete nun folgenderweise: Eine Menge Ammoniak wurde

[1]) Loc. cit. S. 691 und 692.

aus F in den Apparat mit geöffnetem Gefässe O gebracht; der Druck wurde am Manometer G (dessen rechter Schenkel völlig evakuiert war) abgelesen. Durch Öffnen des Hahnes C wurde das Ammoniak im evakuierten, mittels flüssiger Luft am obern Ende gekühlten Versuchsrohre H kondensiert. Nach Schliessen des Hahnes C wurde auf gleiche Weise ein Quantum Schwefelwasserstoff abgesondert und gleichfalls in H kondensiert. Ich überzeugte mich nun, dass in den Röhren von C bis H keine Luft anwesend war, indem ich O in flüssige Luft stellte und konstatierte, dass in der Geisslerschen Röhre N keine Entladungen mehr hervortraten. Dann wurde die Cailletetröhre mit Hilfe der langen Glasspirale M gewendet und das völlig reine, ausgekochte Quecksilber aus D in den U-förmigen Teil der Röhre H hinübergebracht; das Quecksilber wurde durch Öffnen der beiden Hähne R und C bis in die gekühlten Teile des Rohres H gepresst. Das Rohr wurde dann bei S zerbrochen und in der Pressbüchse, welche mit gereinigtem, ausgekochtem Quecksilber gefüllt war, befestigt.

Der Druck wurde mit Hilfe zweier Luftmanometer bestimmt; das eine gestattete die Bestimmung von Werten oberhalb etwa 3, das andere oberhalb 8 Atm. Beide Manometer waren von einem mit Wasser gefüllten zylindrischen Gefässe mit Thermometer versehen. Zur Erwärmung des Versuchsrohrs benutzte ich die schon früher erwähnte Methode[1]; statt Paraffinöl wurde nun jedoch Wasser benutzt.

Die gefundenen Druckwerte sind mit den frühern Beobachtungen[2] in der folgenden Tafel zusammengestellt (siehe auch Fig. 2).

T	P (alt)	P (neu)	T	P (alt)	P (neu)
30·0	—	3·3	61·1	—	8·0 —
31·4	—	3·4	63·1	—	8·4; 8·4
31·6	—	3·45	64·8	—	8·8 —
31·7	—	3·5 —	65	9	—
39·6	—	4·3	65·1	—	8·85
39·7	—	4·4 —	70·3	—	10·3
41·2	—	4·6	70·6	—	10·4 —
41·4	—	4·6; 4·6	75	12	—
41·5	—	4·6	79·4	—	13·7 —
50·3	—	5·9	85	17	—
50·5	—	5·9	87·7	—	18·3
55	7	—	87·8	—	18·3 +; 18·5 —
59·9	—	7·7 —	89·0	—	19·3

[1]) Loc. cit. S. 694.

[2]) Loc. cit. S. 697, Tafel und Fussnote. — Wirklich ergibt sich aus obenstehender Tafel, dass einige Werte unterhalb 50° aus der Tafel in meiner Dissertation zu gross sind. Diese Bestimmungen, welche für diese Temperaturen nur an-

Das Gleichgewicht wurde bei den neuern Versuchen viel schneller erreicht als früher, was ich nur dem grössern Lumen des Versuchs-

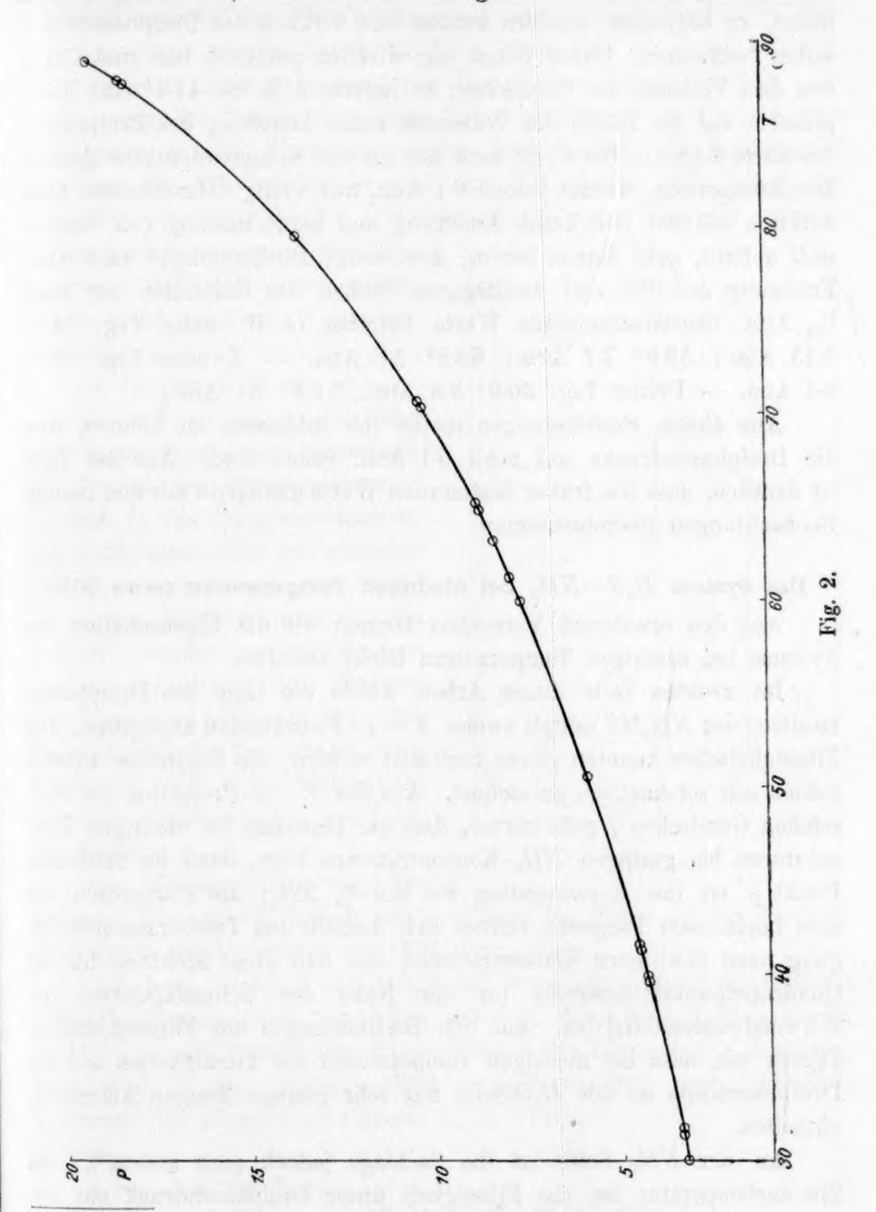


Fig. 2.

nähernde Werte liefern konnten, betragen nach der in der Fussnote genannten Korrektur (von 0·6 Atm.) bei 14·8, 25·0, 35·7 und 45·6°, bzw. 2·9, 3·7, 4·6 und 5·5 Atm.

rohrs verdanken kann; ich brauchte mich deshalb nicht mehr mit der Bestimmung von zwei Grenzen, wo verschiedene Transformationen auftraten, zu begnügen, sondern konnte hier wirklich den Dreiphasendruck selber bestimmen. Dieser Druck war wirklich praktisch fast unabhängig von dem Volumen des Gemisches; so lieferte z. B. bei 41·4° eine Kompression auf die Hälfte des Volumens keine Änderung des Dreiphasendrucks (4·6 Atm.). Bei 87·8° fand ich bei der Kompression eine geringe Drucksteigerung, welche jedoch 0·1 Atm. nur wenig überschreitet. Dass wirklich mit der Zeit keine Änderung und keine Bildung von Wasserstoff auftritt, geht daraus hervor, dass einige Bestimmungen nach einer Erhitzung auf 90° und zweitägigem Stehen des Gemisches auf einer $^1/_{10}$ Atm. übereinstimmende Werte lieferten (z. B. erster Tag: 31·6° 3·45 Atm.; 59·9° 7·7 Atm.; 64·8° 8·8 Atm. — Zweiter Tag: 63·1° 8·4 Atm. — Dritter Tag: 30·0° 3·3 Atm.; 31·4° 3·4 Atm.).

Aus diesen Bestimmungen meine ich schliessen zu können, dass die Dreiphasendrucke auf etwa 0·1 Atm. genau sind. Aus der Tafel ist deutlich, dass die früher bestimmten Werte genügend mit den neuern Beobachtungen übereinstimmen.

Das System H_2S—NH_3 bei niedrigen Temperaturen (etwa 30°).

Aus den erwähnten Versuchen können wir die Eigenschaften des Systems bei niedrigen Temperaturen leicht herleiten.

Im zweiten Teile dieser Arbeit wurde die Lage des Dreiphasenstreifens des NH_4HS mittels zweier $T-x$-Projektionen angegeben. Die Flüssigkeitsäste konnten genau bestimmt werden; die Dampfäste wurden jedoch nur schematisch gezeichnet. Aus der $T-x$-Projektion bei H_2S-reichen Gemischen[1]) geht hervor, dass der Dampfast bei niedrigen Temperaturen bei geringen NH_3-Konzentrationen liegt, denn im kritischen Punkt p ist die Konzentration 8·4 Mol-% NH_3; die Dampflinie hat eine horizontale Tangente, richtet sich deshalb bei Temperaturerniedrigung nach niedrigern Konzentrationen und hält diese Richtung bis zur Quadrupelpunktstemperatur (in der Nähe des Schmelzpunktes des Schwefelwasserstoffs) bei. Aus den Bestimmungen der Flüssigkeitslinie folgern wir, dass bei niedrigen Temperaturen die Flüssigkeiten auf der Dreiphasenlinie an der H_2S-Seite nur sehr geringe Mengen Ammoniak enthalten.

An der NH_3-Seite ist die Sachlage jedoch ganz anders[2]). Bei Zimmertemperatur ist die Flüssigkeit unter Dreiphasendruck ein Ge-

[1]) Loc. cit. S. 686, Fig. 9.

[2]) Loc. cit. S. 700, Fig. 13.

misch von etwa 70 Mol-% NH_3 und 30 Mol-% H_2S. Der Dampfast wurde hier wieder schematisch gezogen; der Punkt M, der Maximumsublimationspunkt der Verbindung, war der einzige Punkt, welcher genau bestimmt werden konnte (88·4°). Ich konnte jedoch nachweisen, dass irgendwo eine Scheidung von Dampf- und Flüssigkeitslinie auftreten muss; die Temperatur dieses Schnittpunktes N wurde auf etwa 50° geschätzt. Bei Zimmertemperatur liegt deshalb der Dampfpunkt zwischen der Flüssigkeitslinie und der NH_3-Achse. Ob jedoch die Dampflinie in der Nähe der Flüssigkeitslinie liegt wie in der schematischen Zeichnung angegeben wurde, oder sich der NH_3-Achse nähert konnte nicht aus diesen Versuchen hervorgehen.

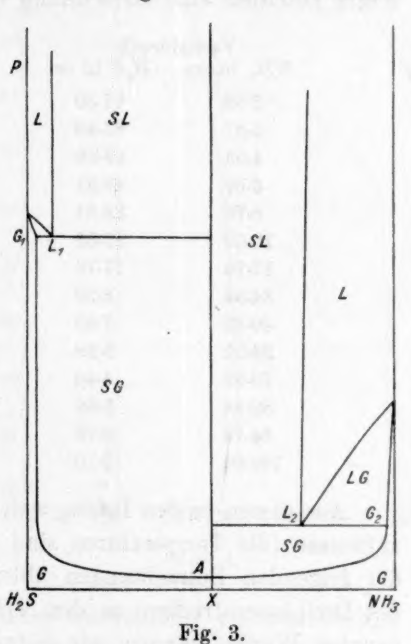


Fig. 3.

In der Fig. 3 ist der $P-x$-Schnitt der Raumfigur in der Nähe der Zimmertemperatur gezeichnet. Der Dampf- und Flüssigkeitspunkt G_1 und L_1 der Dreiphasenlinie an der H_2S-Seite liegen bei geringen NH_3-Konzentrationen; der Punkt A ist der Sublimationspunkt des NH_4HS, welcher aus den Bestimmungen Isamberts und Walker und Lumsdens bekannt ist[1]). Der Flüssigkeitspunkt L_2 liegt bei etwa 70 Mol-% NH_3. Es hinterbleibt nur eine Unsicherheit in der Lage des Punktes G_2.

Aus einigen Daten aus der Literatur können wir jedoch ableiten, dass der Punkt G_2 bei Zimmertemperatur in der Nähe der NH_3-Achse liegt.

Isambert, welcher sich zuerst mit der Untersuchung des Systems NH_3-H_2S befasst hat[2]), verdanken wir eine Reihe von Bestimmungen, welche uns eine Berechnung einiger Punkte der Linie G_1AG_2 gestatten; diese sind in der folgenden Tafel angegeben (siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2. 517).

[1]) Loc. cit S. 701, Tafel.

[2]) Isambert, Compt. rend. **92**, 919 (1881); **94**, 958 (1882).

Temperatur	Partialdruck NH_3 in cm	Partialdruck H_2S in cm	Totaldruck in cm	Konzentration in Mol-% NH_3
19·3°	6·42	42·5	48·9	13·1
19·3	12·6	23·6	36·2	34·8
19·3	17·45	17·45	34·9	50·0
19·3	38·2	8·0	46·2	82·7
19·3	42·3	7·41	49·7	85·1

In einer später erschienenen Arbeit Magnussons[1]) sind derartige Bestimmungen bei 20° mit grosser Sorgfalt wiederholt. Auch seine Werte gestatten eine Berechnung der Linte G_1AG_2 aus Fig. 3.

Partialdruck NH_3 in cm	Partialdruck H_2S in cm	Totaldruck in cm	Konzentration in Mol-% NH_3
3·22	97·30	100·53	3·2
3·87	82·40	86·27	4·5
4·63	69·38	74·01	6·3
6·59	49·31	55·90	11·8
8·76	36·54	45·30	19·3
10·62	29·52	40·15	26·5
17·76	17·76	35·52	50·0
34·34	8·99	43·34	79·2
40·33	7·88	48·21	83·7
54·01	5·99	60·01	90·0
70·22	4·46	74·68	94·0
82·18	3·66	85·84	95·7
94·74	2·73	97·47	97·2
102·06	2·10	104·17	98·0

Aus diesen beiden Tafeln, welche ein genügend paralleles Verhalten aufweisen (die Temperaturen sind nur wenig verschieden), können wir die folgenden Betrachtungen ableiten mit Bezug auf die Dampflinie des Dreiphasenstreifens an der NH_3-Seite dieses Systems. Aus den genannten Werten können wir deduzieren, dass die S-G-Linie sich fast über die ganze Breite der P—x-Figur erstreckt; die beiden Gaspunkte G_1 und G_2, wo die Verlängerung dieser Linie die mit Flüssigkeit koexistierende Gaslinie (Fig. 3) schneidet, müssen also in der Nähe der H_2S- und NH_3-Achse liegen.

Diese Zahlen liefern also einen zweiten indirekten Beweis, dass in der T—x-Projektion der Dampfast und der Flüssigkeitsast sich schneiden; dass jedoch die Dampflinie sich schnell von diesem Punkte nach der NH_3-Seite bewegt, konnte aus meinen Versuchen nicht hervorgehen.

Ziehen wir diese Konklusionen in Betracht und die Tatsachen,

[1]) Journ. of phys. Chem. 11, 21 (1907).

welche ich früher über die Lage des Dampfastes konstatieren konnte (den Wert des Maximumsublimationspunktes und die Schneidung der Flüssigkeits- und Dampfäste zwischen 65·6 und 73 Mol-% NH_3), so wird wahrscheinlich die Fig. 4 eine der Wirklichkeit nahe kommende Gestalt der Dampflinie angeben; diese Linie muss sich dann ausserordentlich schnell von der Mittenfläche zu NH_3-Seite bewegen, was jedoch in diesem sehr asymmetrischen System nicht befremdend ist.

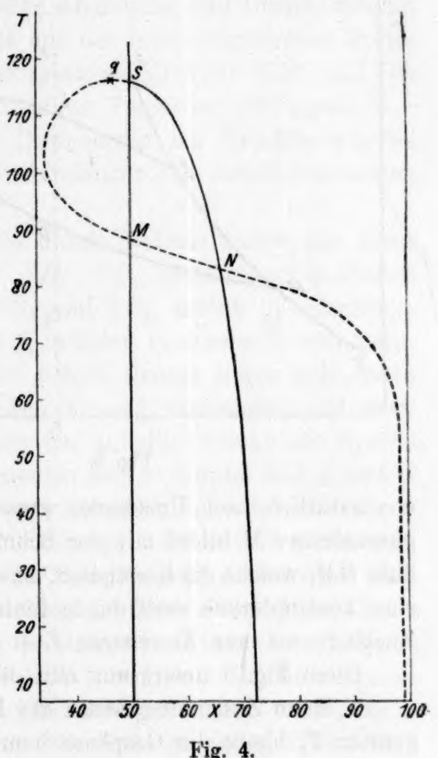


Fig. 4.

Einige Bemerkungen über die Arbeiten Briners.

In dem Journal de Chimie Physique sind in den letzten Jahren einige Arbeiten Briners, teils gemeinschaftlich mit Cardoso, erschienen[1]), welche mich zu einigen Bemerkungen veranlassen, weil seine Ansichten mit den Resultaten der Studien von van der Waals, Bakhuis Roozeboom, Stortenbeker, Smits, Leopold und meinen Versuchen streitig sind[2]).

Ich schicke hier einige allgemeine Betrachtungen voraus:

Das Verhalten einer dissociierenden Verbindung im allgemeinen (wenn keine Entmischung, keine Mischkristalle, kritische Endpunkte oder andere Komplikationen auftreten) können wir aus dem $P-T$-Schnitte für die Konzentration der Verbindung (Fig. 5) herleiten.

In dieser Figur ist S der Minimumschmelzpunkt, M der Maximumsublimationspunkt; in S haben die feste und flüssige Phase, in M die feste und gasförmige Phase die gleiche Bruttokonzentration[3]). Diese

[1]) Journ. Chim. Phys. **4**, 267 476 (1906); **6**, 641 (1908).

[2]) Eine kurze Übersicht dieser Arbeiten findet man in den neu erschienenen Publikationen Leopolds. Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 428, **66**, 359 (1909) und **71**, 59 (1910).

[3]) Die Bedeutung dieser Punkte wurde von van der Waals, Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1897, S. 482 abgeleitet. Eine Reihe dieser $P-T$-Schnitte wurde 1909 von Wuite in seiner Inaug.-Dissert. Amsterdam veröffentlicht.

Punkte sind die Enden des Schnittes SM des Dreiphasenstreifens mit der Fläche der Verbindung; auf SM finden wir also die korrespondierenden Drucke und Temperaturen, wo S (feste Phase), L (Flüssigkeit) und G (Dampf) nebeneinander auftreten können. Die Koexistenz dieser drei Phasen, welche in den Systemen von einer Komponente nur im Tripelpunkt, also bei einem einzigen Drucke und einer einzigen Temperatur möglich ist, kann bei einer dissociierenden Verbindung bei einer Reihe von Drucken und Temperaturen auftreten, welche natürlich nach Umständen gross oder klein sein kann. Diese Dreiphasenlinie SM bildet mit der Schmelzlinie AS und der Sublimationslinie BM, welche die Koexistenz, bzw. von $S + L$ und $S + G$ aufweisen, eine kontinuierlich verlaufende Linie. Die Schlinge SKM begrenzt die Zustände wo eine Koexistenz $L + G$ auftreten kann.

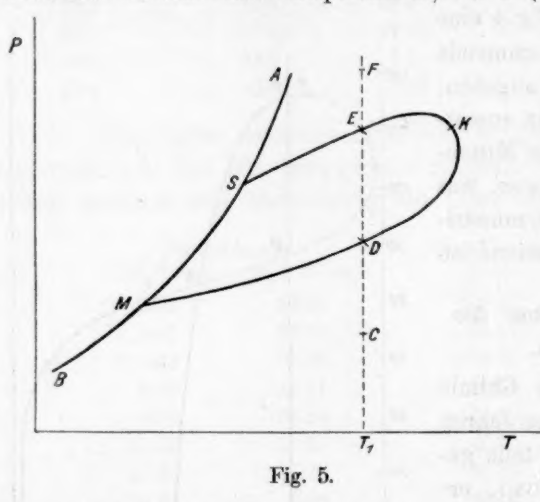


Fig. 5.

Diese Fig. 5 liefert uns nun die nachfolgenden Betrachtungen:

1. Beim Zusammenpressen des Dampfes C bei der konstanten Temperatur T_1 bleibt die Gasphase homogen, bis wir D erreichen, wo die erste Menge Flüssigkeit auftritt, welche bei steigendem Drucke sich auf Kosten des Dampfes vermehrt, bis in E die ganze Masse in eine homogene Flüssigkeit verwandelt ist (SK, die Flüssigkeitslinie, und MK, die Dampflinie, gehen im kritischen Punkte K kontinuierlich ineinander über). Eine Verbindung kann deshalb oberhalb des Schmelzpunktes bei konstanter Temperatur bei einer Reihe von Drucken eine stabile Koexistenz von L und G aufweisen. Die „Tensionen der flüssigen Verbindung", welche man mehrmals in der Literatur findet[1], sind also nur beliebige Punkte des Gebietes SKM, deren Lage mit dem Volumen des Gemisches sich ändert. Eine geschmolzene dissociierende Verbin-

[1] Z. B. Briner, loc. cit. **4**, 276 u. 479 (1906): Tensionen des $NH_2 . CO . ONH_4$ und PH_4Cl. Im ersten Teile dieser Arbeit wurde die $P - T$-Projektion des Systems PH_3—HCl besprochen; die isothermen Druckunterschiede sind hier wahrscheinlich klein.

dung hat niemals (wenn diese mit einer Dampfphase koexistiert) die Konstitution des festen Stoffes beibehalten[1]). Es tritt beim Schmelzen eine Transformation auf, welche z. B. beim NH_4HS zu einem Gleichgewicht führt zwischen Flüssigkeit, welche mehr Ammoniak, und Dampf, welcher mehr Schwefelwasserstoff enthält als mit der festen Verbindung korrespondiert. Die isothermen Druckunterschiede (Trajekt ED) sind bei diesem System sehr gross, wie aus meinen Versuchen hervorgeht.

Es ist einleuchtend, dass die Bestimmung der Drucktrajekte bei isothermer Kompression bei diesen Verbindungen kein Reinheitskriterium zu bieten vermag[2]).

2. Die kritischen Erscheinungen dieser Systeme haben gar keine spezielle Bedeutung[3]). Im System $NH_3—CO_2$ bestehen beide Phasen aus Molekülen $NH_2 . CO . ONH_4$, NH_3 und CO_2, jedoch in verschiedenem Verhältnis; im kritischen Punkt K (welcher in diesem System wahrscheinlich bei hoher Temperatur und hohem Drucke liegen wird, wenn wenigstens die Harnstoffbildung keine Störung verursacht, und auch keine Spaltung der beiden Komponenten auftritt, welche das System zu einem mit mehr als zwei Komponenten ändern würde) sind L und G identisch, d. h. in beiden Phasen tritt dasselbe Verhältnis der dissociierten und nicht-dissociierten Moleküle auf. Dass die verbundenen Moleküle bei niedriger Temperatur im Dampfe nicht nachweisbar sind, schliesst nicht die Möglichkeit aus, dass die Zahl dieser Moleküle im kritischen Zustande gross ist, weil der steigende Druck einen grössern Einfluss auf die Bildung dieser Moleküle haben kann als die steigende Temperatur auf ihre Vernichtung. Briner hat selber die kritische Temperatur des PH_4Cl bestimmt, wo die Sachlage völlig analog ist[4]). Dieses System wird mit den andern nur quantitative, keine qualitative Unterschiede aufweisen.

3. Das Kriterium der Bildung einer Verbindung: „Il y a combinaison, lorsque les deux phases ayant la même composition, la liquifaction se produit sans augmentation de pression à toutes les temperatures inférieures à la temperature critique“[5]) hat nur Gültigkeit für Verbindungen, welche gar nicht dissociiert sind; bei einer merklichen Dissociation verschiebt sich das Minimum der $P—x$-Schnitte mit der

[1]) Nur geschmolzene razemische Verbindungen bilden eine Ausnahme (völlige Symmetrie in der Raumfigur).

[2]) Siehe jedoch Briner, loc. cit. **6**, 671 u. 672. Es würde ein Zufall sein, wenn das Minimum genau in der Mitte der Figur liegen würde.

[3]) Loc. cit. **4**, 276, 284 (1906).

[4]) Loc. cit. **4**, 479 (1906).

[5]) Loc. cit. **6**, 658 (1908).

Temperatur, und es ist also ein Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Systemen gar nicht möglich. Eine Grenze zwischen diesen beiden Systemen besteht in diesem Sinne überhaupt nicht[1]. Sich stützend auf das obengenannte Kriterium erwartet **Briner**, dass die $P—x$-Schnitte des Systems $PH_3—HCl$ bei der Konzentration des PH_4Cl ein Minimum aufweisen[2]; seine Experimente, welche mit dieser Konklusion streitig sind[3], beweisen nur, dass die Dissociation hier ziemlich gross ist, und liefern eine Bestätigung für die Nichtgültigkeit des obengenannten Kriteriums für chemische Verbindungen[4]. Die $P—x$-Schnitte, deren Form völlig von der relativen Flüchtigkeit der Verbindung mit Bezug auf die der Komponenten abhängt[5], können ein Maximum oder ein Minimum aufweisen oder fallen kontinuierlich von der einen zur andern Komponente.

4. Das Auftreten der Linie SM wird von **Briner** nicht erwähnt; er spricht bei den Systemen $CO_2—NH_3$ und $H_2S—NH_3$ nur von „point triples", welche willkürliche Punkte der Dreiphasenlinie SM sind. Es fragt sich, ob die Linie SM so kurz sein kann, dass scheinbar nur ein einziger Dreiphasenpunkt auftritt, und man sich deshalb bei den Beobachtungen täuschen kann. Diese Linie SM ist kurz im System $PH_3—HCl$[6] und im System $C_2H_5OH—CCl_3COH$[7]; im System $HCl—C_6H_5NH_2$ liegen S und M 1·2° und 3·2 cm Quecksilber auseinander[8]; bei den Verbindungen JCl und JCl_3[9] und NH_4HS sind die Unterschiede viel grösser; es ist sogar möglich, dass nur S auftritt, dass mit andern Worten die Dampfphase die Konzentration der Verbindung unter Dreiphasendruck nicht erreichen kann, was unzweifelhaft bei den Salzhydraten der Fall ist ($CaCl_2 . 6H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$; $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$; $Fe_2Cl_6 . 4H_2O$ usw.).

Ich möchte noch besonders hervorheben, dass die Temperaturen der Linie SM mittels zugeschmolzener Röhren im allgemeinen nur aus einer grossen Zahl von Versuchen hervorgehen kann, wenn diese Linie eine beträchtliche Länge besitzt; in diesen Versuchen, deren jeder nur

---

[1] Loc. cit. **6**, 656 (1908).
[2] Loc. cit. **6**, 660 (1908).
[3] Loc. cit. **4**, 479 (1906).
[4] Loc. cit. **6**, 658 (1908).
[5] Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 513 (1906).
[6] Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 229 (1910).
[7] Leopold, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 373 (1909).
[8] Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 59 (1910).
[9] Stortenbeker, Recueil **7**, 152 (1888) und Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 183 (1892).

einen Teil dieser Linie liefert, müssen die Füllungen so weit variiert werden, dass beim Verschwinden des festen Stoffes einerseits die flüssige andererseits die gasförmige Phase gleichzeitig verschwinden können.

5. Dass in den Gemischen mit grossem Ammoniakgehalt im System NH_3-H_2S bei genügend hohen Drucken eine Flüssigkeit auftritt[1]), findet seine Erklärung in der Tatsache, dass bei allen Temperaturen zwischen den Quadrupelpunktstemperaturen und dem Schmelzpunkte der Verbindung (oder genauer dem Maximumtemperaturpunkte der Dreiphasenlinie) eine Koexistenz der drei Phasen S, L und G auftritt.

Es wird aus dem Obenstehenden einleuchten, dass es Briner nicht gelingen wird, „d'établir une théorie complète de la formation et de la constitution des composés ammoniacaux"[2]), wenn er wenigstens nicht beweisen will, dass die Dissociationslehre in ihrer gegenwärtigen Form, welche sich bei den vielen genannten Untersuchungen völlig bewährt hat, falsch ist.

[1]) Loc. cit. 4, 280 (1906).
[2]) Loc. cit. 4, 282 (1906).

Amsterdam, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.

Über das Monohydrat des Baryumchlorids.

Von

Aage Kirschner.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.)

(Eingegangen am 9. 1. 11.)

Bei dem Versuch der Herstellung einer konzentrierten Lösung von Baryumchlorid mit $2H_2O$ in Methylalkohol beobachtete ich, dass sich in der klaren Lösung ein kristallinischer Niederschlag sehr schnell ausschied.

Dieser Niederschlag war das Monohydrat des Baryumchlorids.

Zur Herstellung dieses Salzes wurde Methylalkohol 99% (Kahlbaum) und gewöhnliches, sehr fein pulverisiertes Baryumchlorid mit $2H_2O$ angewandt.

Dihydrat wurde mit 100 ccm Alkohol in einem Glaskolben stark geschüttelt, der grösste Teil des Salzes löste sich dadurch sehr schnell auf, und die Lösung wurde sofort durch einen Büchnerschen Trichter filtriert. Beim Stehen wurde nach einigen Minuten, durch Zusatz einer geringen Menge Wasser noch schneller, ein schöner weisser, kristallinischer Niederschlag ausgeschieden. Wird mit bedeutend mehr Dihydrat geschüttelt, so scheidet sich das Salz so schnell aus, dass die Lösung sich schwer filtrieren lässt. Da inzwischen die Mischung von Alkohollösung und ungelöstem Salz in bezug auf Monohydrat aber nicht in bezug auf Dihydrat gesättigt ist, wird das Dihydrat, mit Methylalkohol einige Zeit übergossen, in Monohydrat übergehen; diese Herstellungsweise des Salzes ist folglich die einfachste. Eine mikroskopische Untersuchung zeigt, dass alles Dihydrat in Monohydrat übergegangen ist.

Beim Filtrieren darf das Salz nicht in dem Trichter trocken gesaugt werden, da sich durch die Verdampfung und die damit verbundene Abkühlung so viel Wasser auf dem Salze verdichtet, dass dieses sofort in Dihydrat übergeht. Meine ersten Präparate waren daher auch Dihydrate. Erst beim Trocknen des Salzes — nach einem leichten Absaugen der Mutterlauge — über Calciumchlorid im Vakuum bekam ich das Monohydrat. Durch einen Kontrollversuch überzeugte ich mich, dass das Dihydrat durch Trocknen über Calciumchlorid in

derselben Zeit kein Wasser verlor. Getrocknet ist das Salz ziemlich beständig.

Durch dreistündige Erwärmung des Salzes auf 50° verlor es kein Wasser.

Das Dihydrat dagegen verliert bei Erwärmung auf 50° ein Molekül Wasser, wie Lescoeur[1]) es schon früher gezeigt hat.

Die beiden Salze lassen sich leicht unter dem Mikroskop mit Nikol unterscheiden, weil das Dihydrat monoklinisch kristallisiert, während das Monohydrat rhombisch kristallisiert und bedeutend weniger doppelbrechend ist.

Die Molekülzahl des Salzes ist durch Titrieren der Chlormenge in saurer Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

Molekülzahl des $BaCl_2H_2O$.

Berechnet	Gefunden
226·4	226·9
—	226·4
—	226·8
—	226·3

Das Filtrat vom Monohydrat gibt beim Erwärmen wieder einen kristallinischen Niederschlag, welcher bei mikroskopischer Untersuchung als Monohydrat bestimmt wurde, welches auch die Chlorbestimmung anzeigte, da folgende Molekülzahlen für mehrere Präparate gefunden wurden:

226·3 226·9 227·0

Weil das Monohydrat durch einen Wasserzusatz gefällt wird, d. h. in verdünntem Alkohol schwerer löslich als in konzentriertem ist, wird die Menge des gefällten Salzes schon dadurch beeinflusst werden, dass verschiedene Quanten Dihydrat gelöst werden, indem das gelöste Dihydrat bei Ausfällung als Monohydrat Kristallwasser abgibt, wodurch der Alkohol verdünnt wird, und das Salz ausfällt.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch 1.

14 g Dihydrat wurde mit 100 ccm Alkohol geschüttelt. Ca. 3·7 blieben zurück. Gelöst waren also ca. 10·3 g. Diese Lösung wurde in zwei gleiche Teile geteilt: (A) und (B). (B) wurde mit 1 ccm Wasser versetzt, und nach Stehen von 24 Stunden wurde das in beiden Lösungen ausgeschiedene Monohydrat abfiltriert.

[1]) Compt. rend. **104**, 1511 (1887).

ausgeschiedenes Monohydrat	Monohydrat in 100 ccm Lösung	
2·25 g	2·3 g	(A)
2·65 g	1·8 g	(B)

Versuch 2.

100 ccm Alkohol wurden mit verschiedenen Mengen Dihydrat geschüttelt und der Gehalt an Monohydrat in 100 ccm des Filtrates bestimmt.

5 g[1]) Dihydrat gab 2·4 g Monohydrat (C)
7 g[1]) „ „ 2·17 g „ (D)

Versuch 3.

15 g Dihydrat wurde mit 100 ccm Methylalkohol versetzt. Nach 24 stündigem Stehen zeigte sich alles bei mikroskopischer Untersuchung umgebildet.

Das Filtrat vom ungelösten Salz enthielt von Monohydrat:

in 100 ccm 1·94 g (E)

Versuch 1 (A) und (B) zeigt, dass die Konzentration des Monohydrats durch einen Wasserzusatz merkbar herabgesetzt wird.

Versuch 2 und 3 zeigt deutlich: je mehr Dihydrat angewandt wird, desto weniger Monohydrat enthält das Filtrat.

15 g Dihydrat geben bei Umbildung zu Monohydrat 1·1 g Wasser ab. Durch Subtraktion von *A* und *B* bekommt man die Salzmenge, welche durch Zusatz von 1 g Wasser ausgefällt wird, = 0·5 g. Durch Subtraktion von (A) und (E) bekommt man die Menge Monohydrat, welche gefällt wird, wenn die Menge von Dihydrat von 5 g auf 15 g erhöht wird, = 0·36 g, oder für 1 g Kristallwasser berechnet 0·490 g. Man sieht folglich, dass dieselbe Menge Monohydrat gefällt wird, gleichgültig ob Wasser oder Kristallwasser zugesetzt wird.

Um die Löslichkeit des Monohydrats in 99 %igem Methylalkohol annähernd zu bestimmen, wurde dieses Salz mit Methylalkohol bei 14° versetzt und oftmals geschüttelt, und die Analyse der Lösung ergab, dass 100 ccm 2·5 g Salz enthielten, also die grösste beobachtete Löslichkeit, was auch damit stimmt, dass der Methylalkohol hier die kleinste Wassermenge hat.

Werden die Lösungen (C) und (D) zum Kochen erwärmt und der ausgefällte Niederschlag möglichst schnell abfiltriert enthält in 100 ccm:

(C) 1 g Monohydrat
(D) 0·87 g „

so dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur bedeutend abnimmt.

[1]) Es wurde nicht alles Salz gelöst.

Einige Verfasser haben die Existenz des Monohydrats angegeben, so Lescoeur[1]) und Müller-Erzbach[2]) durch Versuche über die Dampfspannung und Julius Thomsen[3]) durch kalorimetrische Versuche. Weiter hat Lobry de Bruyn[4]) die Löslichkeit einer grossen Reihe Salze in Methylalkohol bestimmt; dazwischen auch $BaCl_2.2H_2O$. Er gibt an, dass sich die Lösung des Salzes beim Stehen trübt, und dass ein Wasserzusatz die Löslichkeit des Dihydrates herabsetzt. Er gibt doch nur Zahlen für $BaBr_2.2H_2O$; während er für $BaCl_2.2H_2O$ nur die Löslichkeit in 100 %igem Methylalkohol bei 6° angibt.

Wenn seine Angabe richtig ist, sind sowohl Dihydrat als Monohydrat leichter löslich in absolutem Methylalkohol als in wässerigem Methylalkohol.

Übrigens hat ihn der ausgefällte Niederschlag und dessen Löslichkeitsverhältnisse nicht interessiert.

Es ist unmöglich, eine genaue Bestimmung der Löslichkeit des Dihydrates in Methylalkohol zu bekommen, weil die Lösung, welche in bezug auf Monohydrat gesättigt ist, sehr bald dieses ausscheidet. Ich habe versucht, diese Löslichkeit annähernd zu bestimmen. Im Versuch 2 (C) wurde 1·8 g Monohydrat ausgeschieden, während die Lösung 2·4 g enthielt, im ganzen 4·2 g Monohydrat oder gelöst 4·53 g Dihydrat.

Im Versuch 2 (D) wurde auf dieselbe Weise bestimmt, dass 5 g Dihydrat gelöst waren. Der Versuch, eine konzentriertere Lösung des Dihydrats herzustellen, gibt kein Resultat, weil das Monohydrat sich sofort ausscheidet. Lobry de Bruyns Bestimmung der Löslichkeit bei 6° ist daher wahrscheinlich nur eine annähernde, um so mehr, weil die Angabe, dass eine Lösung von Dihydrat in Methylalkohol sich erst nach Verlauf einer Stunde trübt, wie oben gezeigt, nur für eine ungesättigte Lösung richtig ist.

Herr Dozent O. B. Böggild aus dem hiesigen mineralogischen Institut der Universität hat mir freundlichst die kristallographische Beschreibung des Salzes ausgearbeitet, wofür ich ihm auch hier herzlich danke.

Die Beschreibung folgt:

Die Verbindung $BaCl_2.H_2O$ kristallisiert in sehr langgestreckten, rhombischen Tafeln[5]). Wenn man annimmt, dass die Kristalle nach

---

[1]) Compt. rend. **104**, 1511 (1887).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 135 (1896).

[3]) Therm. Unters. 3. Bd. (1883).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 782 (1892).

[5]) Es muss in dieser Verbindung darauf aufmerksam gemacht werden, dass

der *c*-Achse langgestreckt sind und nach (010) abgeplattet, werden sie am Rande von (100) und einem Doma, das als (101) angenommen werden kann, begrenzt; der ebene Winkel zwischen zwei angrenzenden Domenflächen ist ca. 127°. Die Stärke der Lichtbrechung ist beinahe dieselbe wie diejenige des $BaCl_2 . 2H_2O$; die Doppelbrechung dagegen ist auffallend klein, so dass die Interferenzfarben höchstens ein ganz schwaches Grau erster Ordnung erreichen. Die Kristalle sind optisch positiv in der Längsrichtung; keine Achsen sind in konvergentem Licht sichtbar.

---

das gewöhnliche Baryumchlorid, $BaCl_2 . 2H_2O$, nicht rhombisch kristallisiert, wie es noch in beinahe allen chemischen Handbüchern angegeben wird (z. B. in denjenigen von Abegg, 1905, Dammer, 1894 und Moissan, 1904). Die ältern Kristallographen, wie Kobell, Haidinger und Marignac, haben gewiss die Substanz als rhombisch bestimmt, und zu demselben Resultat ist Descloizeaux merkwürdigerweise auch bei optischer Untersuchung gekommen; seitdem ist es bei den Arbeiten von Wyrouboff (Bull. Soc. Min. de France IX, 1886) und Mügge (N. Jahrb. Min. 1, 1889) ganz sicher konstatiert worden, dass die Substanz monoklin ist, was übrigens auch in polarisiertem Licht unmittelbar sichtbar ist.

Zur Kenntnis der Konstitution von Seifenlösungen: Lösungen von „Natriumpalmitaten"[1]).

Von

James W. Mc Bain und Millicent Taylor.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 10.)

Wie jetzt fast allgemein angenommen wird, sollen die Seifen in konzentrierter Lösung echte, einfache, neutrale Kolloide sein. Grundlegend für diese Ansicht sind die klassischen Arbeiten Kraffts[2]), in denen gezeigt wurde, dass die Seifen in normaler wässeriger Lösung überhaupt keine Siedepunktserhöhung haben. Dies wurde von Smits[3]) insofern bestätigt, als er auch die Dampfdruckerniedrigung einer solchen normalen Lösung gleich Null fand. Dagegen lehrten die Leitfähigkeitsmessungen von Kahlenberg und Schreiner[4]), dass verdünnte Seifenlösungen merklich hydrolysiert sind.

Vorliegende Abhandlung bringt in erster Linie den peinlichst genau durchgeführten Beweis, dass alle Natriumpalmitatlösungen sogar in 40%iger Konzentration den elektrischen Strom ausgezeichnet leiten. Der höchst merkwürdige Gang der Leitfähigkeitskurve hat kein Analogon unter den wässerigen Lösungen. Ausser eingehenden Leitfähigkeitsuntersuchungen haben wir das Problem auch vom Standpunkt der Siedepunkts- und Dampfdrucksmethoden studiert.

Geschichtliches.

Krafft hat gefunden, dass das nach der Siedepunktserhöhung berechnete Molargewicht der Natriumsalze der niedrigen Homologen (Essigsäure bis Capronsäure) eine gewöhnliche weitgehende Dissoiation, bzw. Hydrolyse anzeigt. Diese Molargewichte, die etwa die Hälfte der

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung von J. W. Mc Bain und M. Taylor. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 321 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1747, 1755 (1894); **28**, 2566, 2573 (1895); **29**, 1328 (1896); **32**, 1584 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 385 (1902); **45**, 608 (1903).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 552 (1898).

theoretischen betrugen, wurden selbst in den konzentriertesten Lösungen gefunden. Im Gegensatz zu diesen standen die höhern Homologen, die kleine Molargewichte nur in verdünnten Lösungen aufwiesen. Der Siedepunkt erreichte in mittlern Konzentrationen ein Maximum, um dann in molarer Lösung Null oder negativ zu werden. Das geschah bei Lösungen, die 25 g Natriumpalmitat oder 26·5 g Natriumoleat oder 27 g Natriumstearat in 100 g Wasser enthalten, wie die folgenden Messungen zeigen[1]).

Tabelle 1.

Natriumsalze	g auf 100 g H_2O	Scheinbares Molgewicht	Berechnetes Molgewicht	Scheinbares Molgew. / Berechnetes Molgew.
Natriumacetat	0·9	50·5	82	0·6
	25·2	40·3		0·5
Natriumpropionat	3·0	51·7	96	0·6
	19·8	46·2		0·5
Natriumcapronat	3·5	72·8	138	0·52
	20·6	77·9		0·56
Natriumnonylat	3·4	144·1	180	0·8
	20·4	285·5		1·58
Natriumlaurenat	3·3	474	222	2·13
	16·1	507		2·28
Natriumpalmitat	16·4	ca. 1060	278	ca. 4
	25	nähert sich ∞		nähert sich ∞
Natriumstearat	16 ca.	ca. 1500	306	ca. 5
	27	nähert sich ∞		nähert sich ∞
Natriumoleat	26·5	nähert sich ∞	304	nähert sich ∞

Bei Anwendung von trockenem Alkohol als Lösungsmittel erhielt Krafft[2]) dagegen eine normale Siedepunktserhöhung, die einem einfachen Molargewicht entsprach. Daraus schloss Krafft, dass die Seifen sowohl in konzentrierten, wie auch in verdünnten Lösungen Kolloide seien, und dass die in verdünnten Lösungen beobachteten Siedepunktserhöhungen lediglich dem durch Hydrolyse zustandekommenden Alkali zuzuschreiben seien.

Kahlenberg und Schreiner[3]) wiederholten Kraffts Siedepunktsmessungen und fanden, dass eine 30%ige Natriumstearatlösung 0·191° unter dem Siedepunkt des Wassers siedete. Sie bestimmten auch die Leitfähigkeit von Natriumoleat-Kaliumstearat- und Palmitatlösungen bei 25°. Die Konzentrationen übersteigen bei Oleat $^1/_4$-, bei Kaliumstearat $^1/_6$-, bei Kaliumpalmitat $^1/_{16}$-normal nicht. Eine $^1/_4$-normale Palmitatlösung

[1]) Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1328 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1594 (1899).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 552 (1898).

wurde zwischen 40 und 80° gemessen; dabei fanden Kahlenberg und Schreiner relativ hohe Molarleitfähigkeiten, die bei Temperaturerhöhung stiegen. Sie schlossen daraus, dass eine Seifenlösung bei niedriger Temperatur nicht kolloidal und bei höherer Temperatur erst recht nicht kolloidal sei; sie verfochten die Ansicht, dass die von Krafft und von ihnen selbst bei den Siedepunktsmessungen benutzten hochkonzentrierten Lösungen nicht richtig siedeten, da man keine Dampfentbindung beobachten konnte. Kraffts Antwort[1]) war, dass man, wenn man Natriumchlorid in eine bei derselben Temperatur wie Wasser siedende 25%ige Natriumpalmitatlösung hineinwarf, darauf die gleiche Siedepunktserhöhung wie bei reinem Wasser erzielte. Hieraus folgerte Krafft, dass echtes Sieden stattgefunden hatte.

Endlich verglich Smits[2]) die Dampfspannungen von Natriumpalmitatlösungen in Konzentrationen von 0·5- bis 1·0-normal mit der des Wassers bei 80°. Die Dampfspannung der normalen Lösung war genau der des Wassers gleich, während die Dampfspannung der halbnormalen Lösung um 1·3 mm geringer war.

Smits' Daten sind folgende:

Tabelle 2.

Dampfdruckerniedrigung von Natriumpalmitatlösungen bei 80° nach Smits.

Gewichtsnormalität	Erniedrigung
1·00	0·0 mm *Hg*
0·75	0·5 „ „
0·50	1·3 „ „

Smits glaubte, dadurch die Resultate Kraffts bewiesen zu haben, und meinte, dass die Leitfähigkeitsmessungen von Kahlenberg und Schreiner mit zu verdünnten Lösungen gemacht waren, als dass man Schlüsse auf die Natur der konzentrierten Seifen hätte ziehen können. Die angeblich gute Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen stamme von Verunreinigungen her.

Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Augenscheinlich war ein systematisches Studium des Seifenproblems nötig, um zwischen den widerstreitenden und unvollständigen Angaben in bezug auf die starken Seifenlösungen zu entscheiden; auch konnte man erwarten, dass die Resultate von grosser Bedeutung für verschiedene Gebiete der theoretischen Chemie sein würden.

Vorliegende Abhandlung beschreibt den Anfang von einer Reihe

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1584 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 608 (1903).

von Untersuchungen, in denen man durch jede notwendige Methode das Problem beleuchten will[1]). Die schon vorhandenen Resultate sind so vielversprechend, dass wir noch ausserdem die Untersuchung auf die hauptsächlichsten Homologen von Palmitinsäure und Stearinsäure innerhalb der nächsten Jahre erweitern wollen.

Siedepunktsresultate.

Die bei diesen Versuchen gebrauchten Materialien waren die bei den Leitfähigkeitsmessungen beschriebenen reinen Präparate.

a. Palmitinsaures Natrium.

Als Resultat von mehrern Dutzend Siedepunktsmessungen mussten wir zum Schluss kommen, dass die experimentellen Angaben Kraffts durchaus richtig beobachtet waren; dass dagegen seine Resultate wegen der eigenartigen Eigenschaften dieser zähen Seifenlösungen illusorisch sind. Bevor auf diesen Punkt eingegangen wird, mögen zwei Versuche beschrieben werden, da sie sowohl die Resultate von Krafft wie auch die von Kahlenberg und Schreiner beleuchten. In beiden Fällen war die gleiche Lösung angewandt; sie war durch mehrtägiges Erhitzen in einem luftdichten Rohr aus reinem Silber hergestellt worden, so dass sie homogen war. Ihre elektrische Leitfähigkeit betrug 85·32 bei 90°, und sie enthielt 27·8 g $NaC_{16}H_{31}O_2$ in 100 g Wasser. Der Siedepunkt des Wassers war 3·030° auf dem Beckmannschen Thermometer.

Siedepunkt einer 0·999-norm. Seifenlösung.

Versuch I.

Siedepunkt über der Bunsenflamme 3·135°,
„ „ „ Gebläseflamme 3·135°.

Nach Beendigung dieses Versuchs war die Seife bis zu einer Höhe von $2^1/_2$ cm fest und trocken, obgleich sie oberhalb ganz flüssig geblieben war. Das Glas war am Boden des Siedegefässes weggeschmolzen, so dass ein offenes Loch von 8 mm Durchmesser entstanden war; doch

[1]) Man hat schon in beiden Laboratorien (Cheltenham Ladies College und Bristol University) angefangen, sämtliche Lösungen und Gemische dieser Mitteilung von einem ganz andern Standpunkte aus systematisch zu untersuchen, indem man sie mit organischen Lösungsmitteln unter verschiedenen Verhältnissen ausschüttelt. Auf diese Weise, wie auch durch die jetzt angestellten Ultrafiltrationsversuche und -messungen der E. K. (vgl. Mc Bain und Taylor, Ber. d. d. chem. Ges. loc. cit.) hoffen wir, eine ziemlich weitgehende Aufklärung über die verwickelten Gleichgewichte in diesen Seifenlösungen zu erreichen. Andere Messungen über Stearate und niedrige Homologen sind schon in Angriff genommen, bzw. schon abgeschlossen.

war die Seife sehr wenig angebrannt. Die Lösung konnte man nicht richtig zum Sieden bringen, und kein Wasser kondensierte sich im Kondensator.

Versuch II.

Trotzdem die Bunsenflamme während des ganzen Versuchs nicht berührt wurde, schwankte die Temperatur lange Zeit zwischen 3·05 und 2·83°; dreiviertel Stunden lang blieb die Höhe gerade unter dem Seitenrohr konstant. Der Schaum bestand aus kleinen Blasen von etwa 1 mm Durchmesser, die sich oben häufig zu grössern Blasen (höchstens 1 ccm) vereinigten; diese grössern Blasen werden gewöhnlich nach aussen durch eine Schicht von kleinern vollständig von der Atmosphäre isoliert gehalten. Entweder schrumpfte die grosse Blase zusammen, ohne vorher zu platzen, oder es entstand eine kleine Dampfwolke beim schliesslichen Platzen.

„Nach etwa einer Stunde erreichten die Blasen zum erstenmal den Liebigschen Kondensator und erstarrten da alsbald. Sofort stieg die Temperatur (auf 3·1°), bis der Überdruck durch Zurückschieben dieses Seifenpfropfens beseitigt wurde. Der feste Seifenpfropfen zerfiel beim Rücktritt in das warme Seitenrohr in feinen Schaum. Dies wurde dreimal wiederholt; jedesmal fiel die Temperatur auf 2·73°, solange man den Kondensator offen hielt. Es fand eine echte Wasserdampfentwicklung statt, denn man konnte mehrere grosse Tropfen auf einer umgestülpten Flasche am obern Ende des Seitenrohrs auffangen. Am Ende des Versuchs (nach 1½ Stunden) war die Temperatur von 2·73 auf 2.80° gestiegen.“

Ohne Zweifel hat bei diesen Versuchen regelrechtes Sieden stattgefunden, d. h. der Wasserdampf war mit der Lösung im Gleichgewicht, und die Temperatur stieg ohne Verzug mit dem Druck und umgekehrt.

Auch ersieht man aus diesen Beschreibungen, dass Luft in den Blasen vorhanden war. Es wird weiter unten gezeigt, dass es eine aussergewöhnlich schwierige Aufgabe ist, die Luft von den Seifenlösungen zu entfernen. Aber wenn die Luft ihren Teildruck ausübt, entspricht die Temperatur des Siedens nur einem verminderten Teildruck des Wasserdampfes. Im letzten Versuche betrug das Volumen der Gasphase etwa 30 ccm, und der Druck war 750 mm; das Vorhandensein von nur 1 ccm Luft würde den Teildruck des Wasserdampfes um 25 mm herunterdrücken, und die Seifenlösung hätte mehr als 1° unter ihrem wahren Siedepunkt sieden müssen. Die Luft kommt nicht vom Schaum los, da fast alle Blasen, ohne zu bersten, zusammenschrumpfen (vgl. auch die Tensionsbestimmungen). Der be-

obachtete Siedepunkt liegt etwa 0·4 bis 0·9° unter dem aus den Leitfähigkeitsmessungen her berechneten.

b. Saures Natriumpalmitat ($NaHP_2$).

Das höchst unlösliche saure Natriumpalmitat wurde mit Wasser in solchen Verhältnissen vermischt, dass die Konzentration der Mischungen zwischen 0·05- und 0·5-norm. lag. Die verdünnten Lösungen siedeten bei derselben Temperatur wie Wasser; die konzentrierten siedeten etwa 0·1° niedriger. Wie bei dem normalen Natriumpalmitat reagierten auch diese Lösungen gegen Lackmus immer alkalisch[1]).

c. Mischungen von Palmitinsäure mit Wasser.

Diese Mischungen siedeten immer um 0·01 bis 0·02° niedriger als reines Wasser. Die Palmitinsäure war fast ganz unlöslich. Es ist deshalb unmöglich, die Siedepunktserniedrigung von 0·1 bis 0·2°, die im Fall von konzentrierten natriumsauren Palmitat- und Natriumpalmitatlösungen manchmal beobachtet wird, auf den etwaigen Dampfdruck der Palmitinsäure zurückzuführen.

d. Natronlauge mit und ohne Natriumpalmitat.

Konzentration *NaP*	Konzentration *NaOH*	Siedepunkts-erhöhung	Scheinbare „Dissociation" des Natriumhydroxyds
0·978-norm.	0·978-norm.	+ 1·010°	100 %
0·462-norm.	0·462-norm.	+ 0·435°	90 %
—	0·512-norm.	+ 0.496°	92 %

Also verhält sich das Natriumhydroxyd ähnlich dem Natriumchlorid, indem beide Salze trotz der vorhandenen Seife ungefähr ihre normalen Siedepunktserhöhungen hervorrufen. Weiter unten wird betont, dass sehr konzentrierte Natronlauge Seife aussalzt.

Wir sind überzeugt, dass man wegen der besprochenen Versuchsfehler kaum berechtigt ist, weitere Schlüsse aus Siedepunktsmessungen bei Seifenlösungen zu ziehen.

Tensimetrische Bestimmungen.

Das Studium der Tensionsbestimmungen von konzentrierten Seifenlösungen erwies sich als ausserordentlich mühsam, da jeder Versuch

[1]) Vgl. den dies widersprechenden Befund Kraffts, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2571 (1895).

wenigstens zwei Wochen in Anspruch nahm. Seine Ausführung war schwierig wegen der unbedingt erforderlichen Entfernung der Luft, die in der festen Seife enthalten und auch noch in der geschmolzenen, zähen Lösung zurückgehalten war, da man die Bläschen kaum zum Platzen bringen kann. Ein etwaiger Versuch, die Luft durch Verdampfen des Wassers von der noch nicht zerschmolzenen Seife zu entfernen, wäre durchaus erfolglos.

Wenn die Seifenlösung schmilzt, schäumt sie heftig; das Schäumen aber wird immer geringer, je mehr Luft durch beständiges Erhitzen und wiederholtes Auspumpen entfernt wird. Wenn die Seifenlösung schmilzt, steigt plötzlich der Dampfdruck auf einen Wert, der zunächst höher als der des Wassers ist. Auch dies deutet offenbar auf das Vorhandensein von Luft in der Lösung hin. Da also in jeder Seifenlösung soviel Luft vorhanden ist, haben nur die sorgfältigsten und ausgedehntesten Messungen überhaupt Bedeutung.

Ein gewöhnliches Bremer Froweinsches Tensimeter wurde benutzt mit Seifenlösung auf der einen Seite und Wasser auf der andern Seite des Manometers. Das das reine Wasser enthaltende Rohr war in Zehntelkubikzentimeter eingeteilt. Dies ermöglichte das Regulieren der Stärke der Seifenlösung, da das Gewicht des Tensimeters und des trockenen Natriumpalmitates schon im voraus bestimmt worden war.

Ein Experiment soll hier beschrieben werden. Der Apparat war öftere Male erhitzt und mittels einer Toeplerschen Pumpe (Gummiverbindung, P_2O_5) ausgepumpt worden, während das ganze Tensimeter sich im siedenden Wasser befand. Natürlich durfte keine Luft während der ganzen Dauer des Experimentes eindringen, da sonst eine Wiederholung des ganzen Versuches notwendig gewesen wäre.

Zuerst wurde der Apparat auf diese Weise unter häufigem Auspumpen sieben Stunden lang erhitzt; wegen des Schaumes musste das Sieden durch eine Klemmschraube fortwährend reguliert werden. Dann wurde er zwölf Stunden lang bei 80 bis 90° erhitzt und darauf dreiviertel Stunden lang ausgepumpt. Nachdem das Tensimeter zugeschmolzen war, wurde es gewogen, und das Wasser so zwischen den beiden Schenkeln verteilt, dass die Seifenlösung 2·47 g Natriumpalmitat in 9 g Wasser enthielt; also war die Lösung ungefähr normal.

Im durchsichtigen Thermostat schmolz die Lösung bei 70 bis 76°, ohne zu schäumen, obgleich einige Blasen in der Lösung hängen blieben. Folgende Werte wurden dann für die Dampfdruckerniedrigung bei 99·5° gefunden.

Zeit	Temperatur	$p - p'$ Wasser und Seife
15 Minuten	99·5°	+ 8 mm *Hg*
25 „	99·5	+ 5 „ „
75 „	99·5	+ 2 „ „
6 Stunden	99·5	0 „ „
7 „	99·5	— 2 „ „

Das Tensimeter wurde jetzt zwölf Stunden lang auf 80° und drei Stunden lang auf 100° gehalten. Dann wurde 15 Minuten lang ziemlich rasch ausgepumpt (bei 100° ohne Luftzutritt) und das Tensimeter von neuem zugeschmolzen. Jetzt brachte man die Lösung auf 1·14-norm. und nahm folgende Ablesungen:

Zeit	Temperatur	$p - p'$ Wasser und Seife
15 Minuten	100·00°	+ 9·5 mm *Hg*
30 „	100·04	+ 8·0 „ „
105 „	99·95	+ 7·5 „ „
120 „	100·00	+ 6·5 „ „

Über Nacht wurde der Apparat auf 90° gehalten; dann wurden wieder Messungen genommen:

Zeit	Temperatur	$p - p'$ Wasser und Seife
15 Minuten	99·7°	+ 7 mm *Hg*
30 „	99·7	+ 6·5 „ „
2 Stunden	99·7	+ 6·5 „ „
2½ „	100·4	+ 6·25 „ „
3¾ „	100·5	+ 5·5 „ „
4¾ „	100·5	+ 5·5 „ „
11 „	100·5	+ 5·0 „ „
2 Tage	100·4	+ 5·2 „ „
5 „	100·4	+ 2·8 „ „

Nach obigen Angaben folgt, dass der Dampfdruck der normalen Seife unter dem des Wassers liegt, und die Gleichheit im Anfang scheint nur durch die darin enthaltene Luft vorgetäuscht zu sein. Smits[1]) sagt nichts über besondere Massregeln bei seinen Versuchen.

Der Wert der Dampfdruckerniedrigung 6·5 mm *Hg* würde wenigstens einer 0·25-norm. Konzentration von einem vollständig dissociierten binären Elektrolyten entsprechen.

Im folgenden werden Leitfähigkeitsmessungen mitgeteilt, die mit obigen Erklärungen im besten Einklang sind, und die den grossen Vorteil haben, dass sie auch beim Vorhandensein kleiner Luftmengen ihre Beweiskraft vollauf behalten.

[1]) Loc. cit.

Die Leitfähigkeitsmethode.

Da Smits behauptet hatte, dass die Leitfähigkeit einer Seifenlösung Verunreinigungen oder Hydrolyse beim Verdünnen zuzuschreiben sei, haben wir folgenden Punkten besondere Aufmerksamkeit geschenkt:

1. der Zubereitung von reinem Natriumpalmitat;
2. der Auswahl von Gefässen, die die Seifenlösung nicht beeinflussen;
3. der Herstellung von homogenen Lösungen von genau bekannter Konzentration.

Das experimentelle Material umfasst folgende Serien von Bestimmungen bei 90°: Natriumpalmitat in Wasser aufgelöst zwischen 0·01—2·0-norm.; Palmitinsäure mittels Natriumhydroxyd zu Natriumpalmitat aufgelöst zwischen 0·01—1·5-norm.; Natriumacetat 0·01—1·0-norm.; Natriumhydroxyd 0·005—1·0-norm.; verschiedene Mengen Palmitinsäure mit wechselnden Mengen Natriumhydroxyd aufgelöst; Palmitinsäure, und endlich saures Natriumpalmitat.

Die Methode war die Kohlrauschsche mit Induktorium und Telephon; jedoch musste man viele ganz besondere Massregeln treffen.

a. Die Palmitinsäure.

Kahlbaums reinstes Präparat wurde bezogen und mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Die Kahlbaumsche Säure schmolz bei 60·5—62° nach zweimaligen Umkristallisieren bei 62—62·5°. Die Leitfähigkeitsergebnisse bei den Seifen waren genau dieselben, ob die Kahlbaumsche Säure umkristallisiert war oder nicht.

b. Das Natriumpalmitat. (Präparat XIII.)

Drei Gramm Natriumdraht wurden in ungefähr zwei Liter Alkohol aufgelöst, der, wie jeder in dieser Arbeit benutzte Alkohol, zuerst mit Calcium getrocknet und destilliert worden war. Der Alkohol befand sich in einem weithalsigen Gefäss, auf das man einen senkrechten Kondensator mit Natronkalkrohr gesetzt hatte. Die berechnete Menge von Kahlbaums bester Palmitinsäure, aus Alkohol umkristallisiert (Schmelzpunkt 62—62·5°), war in 100 ccm warmem, trockenem Alkohol aufgelöst und allmählich in das Gefäss eingeführt worden. Die Mischung liess man einige Stunden lang lebhaft sieden und kühlte sie dann bei automatischem Rühren ab. Der Rührer passte sich eng an ein Glasrohr, das durch den Kork des Gefässes lief, an, und zur Verhütung des Eintritts von atmosphärischer Kohlensäure liess man einen Strom von reinem Wasserstoff durchfliessen. Nach vollständiger Abkühlung wurde das Gefäss verschlossen und für einige Stunden stehen gelassen.

Der Brei wurde dann mittels einer Saugpumpe in einem Allihnschen, mit Natronkalk verbundenen Trichter abfiltriert und dann schnell in einen Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd hineingebracht. Nach dem Auspumpen konnte der Alkohol in eine mittels fester Kohlensäure gekühlte Glaskugel hinüberdestillieren.

150 g Natriumpalmitat auf diese Weise zubereitet, enthielten 0·66 g zu wenig Natrium; 0·7 g Natrium wurden deshalb in Alkohol aufgelöst und zu der in trockenem Alkohol aufgeschlämmten, pulverisierten Seife zugefügt. Das Ganze wurde für viele Stunden in lebhaft siedendem Alkohol digeriert und der Prozess des Kühlens, Filtrierens und Trocknens wiederholt.

i) 1·3968 g Natriumpalmitat mit 50·23 ccm von 0·1096-norm. H_2SO_4 digeriert, brauchte 9·60 ccm von 0·5078-norm. $NaOH$ zur Neutralisation.

$$\therefore Na = 8{\cdot}242\,\%$$ [1].

ii) 1·7642 g Natriumpalmitat mit 70·29 ccm von 0·1096-norm. H_2SO_4 digeriert, brauchte 26·70 ccm von 0·05078-norm. $NaOH$ zur Neutralisation.

$$\therefore Na = 8{\cdot}254\,\%$$ [1].

Mittel: $Na = 8{\cdot}248\,\%$ [1].

Berechnet für NaP: $Na = 8{\cdot}267\,\%$.

c. Das Natriumhydroxyd.

Die kohlensäurefreien Lösungen wurden nach Ostwald-Luther[2]) aus Natriummetall und Leitfähigkeitswasser hergestellt. Die Einstellung geschah gegen Kaliumtetroxalat wie auch gegen Salzsäure nach Hulett[3]); der Unterschied zwischen diesen beiden Normen betrug höchstens 0·05 %.

d. Das Kaliumchlorid.

Das Kaliumchlorid wurde durch Alkohol gefällt, im Platintiegel geglüht, zweimal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und schliesslich schwach geglüht. Es reagierte neutral gegen Phenolphtalein.

e. Das Leitfähigkeitswasser.

Das Wasser wurde aus destilliertem Wasser durch neue Destillation mit dem ausgezeichneten Apparat nach Hartley, Campbell und Poole[4]) hergestellt. Seine spezifische Leitfähigkeit betrug etwa $0{\cdot}8 \, . \, 10^{-6}$ bei 25°, und im Leitfähigkeitsgefäss aus geschmolzenem Silica

---

[1]) Nach allen Korrektionen auf Vakuumwägungen.

[2]) Hand- u. Hilfsbuch, 2. Aufl., 424 (1902).

[3]) Hulett und Bonner, Journ. Am. Chem. Soc. **31**, 390 (1909).

[4]) Journ. Chem. Soc. **93**, 428 (1908).

bei 90° etwa $3 \cdot 7 . 10^{-6}$. Keine von den Messungen (mit Ausnahme von denen mit Kaliumchlorid) sind für diese Eigenleitfähigkeit des Wassers korrigiert. Im Falle von Natriumacetat betrug diese Korrektion nur 0·2% in der verdünntesten Lösung.

Die Leitfähigkeitsgefässe.

Es wurden nacheinander Gefässe aus Jenaglas, aus Widerstandsglas, aus vernickeltem Messing, aus schwer und mehrfach versilbertem Messing[1]) und aus geschmolzenem Silica ausprobiert; aber alle waren durchaus unbrauchbar. Nach langer Erfahrung mit diesen Gefässen hatten wir uns überzeugt, dass sich die Leitfähigkeit mit der Zeit anhaltend ändert. Endlich aber benutzten wir Gefässe aus reinem Silber, und bei diesen blieb die Leitfähigkeit immer konstant, sobald die Lösung einmal homogen geworden war.

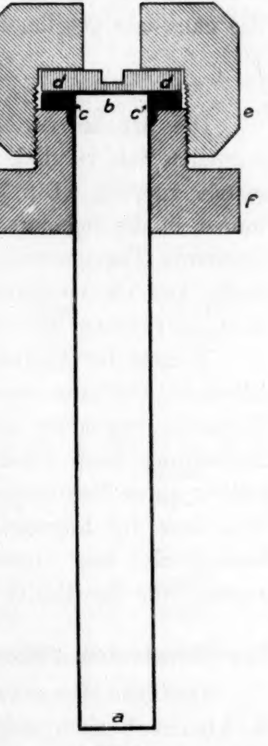


Fig. 1.

Da man für diese Gefässe nur reines Silber anwenden konnte, musste man zum Schliessen und Abdichten folgende Anordnung treffen: Fig. 1. Das Rohr *a* war das eigentliche Gefäss durch die Silberplatte *b* bedeckt. Zum Abdichten zerquetschte man einen Ring aus reinem Silberdraht zwischen dem Deckel *b* und der Flansche *c* des Silbergefässes, und zwar durch Anlegen der polierten Stahlplatte *d* und durch sehr kräftiges Zusammenschrauben der schweren, stählernen Klemmschraube *e* und *f*. Dabei musste Sorge getragen werden, dass die Stahlplatte *d* durch einen besondern (nicht gezeigten) Griff fest und unverschiebbar gehalten wurde. Die Silberplatten hatten die Dicke von 0·4 mm; eine grössere Dicke brachte Nachteile mit sich. Der Silberdraht war 0·8 mm stark; die Enden wurden im Gebläse einfach zusammengeschmolzen, um die Ringe zu bilden.

[1]) Vgl. A. A. Noyes, der eine ähnliche erfolglose Erfahrung bei schön platinierten Gefässen hatte. Vielleicht würde man einen wirksamen Schutz erzielen, wenn man ein kristallisiertes Gefüge des niedergeschlagenen Metalles durch schnelles Rotieren der Elektrode wie bei dem Cowper Colesschen Verfahren für Kupfer herstellen würde.

Die Elektroden.

Die Eintauchselektroden mit einigen Abänderungen nach Cohen[1], aus dem besten Jenaglas, waren von Arno Haak, Jena, geblasen. Man tauchte sie gerade erst vor der Messung in die in den silbernen Gefässen enthaltenen Lösungen hinein und befestigte sie dort mit einem Kork. Verschiebung der Eintauchselektrode in diesen Gefässen aus Silber änderte die Leitfähigkeit nicht merklich. Die Elektroden wurden immer nach Ostwald-Luther[2]) platiniert. Für die Messung des Wassers und der Palmitinsäure benutzten wir ein Leitfähigkeitsgefäss, das ganz aus geschmolzenem Quarz bestand.

Der Messapparat.

Die Brücke wurde sehr oft kalibriert; die Widerstände mit einem normalen Salz verglichen. Das Telephon wurde ohne Erfolg auf Asymmetrie geprüft. Die Widerstände der starken Leitungsdrähte wurden immer in die Rechnung gezogen. Der Thermostat hatte eine auf 0·05^0 konstante Temperatur; das Wasser war mit einer Paraffinschicht bedeckt. Das Thermometer wurde sehr oft gegen einen geprüften (P. R. A.) Anschützschen Satz (in 0·1^0 geteilt) eingestellt.

Wegen der Anwendung von gläsernen Eintauchselektroden in den silbernen Gefässen waren die Störungen durch die elektrostatische Kapazität besonders stark. Daher wurden die Kapazitäten, die zur Erreichung eines scharfen Minimums im Telephon notwendig waren, mittels eines Messkondensators eingeschaltet. Auf diese Weise fanden wir, dass die Kapazität höchstens z. B. 0·1 Mikrofarad bei 40 Ohm betrug, also hier einen Fehler von 0·02$^0/_0$ entsprach, in andern Versuchen war der Fehler noch bedeutungsloser.

Die Konstanten (Widerstandskapazitäten) der Leitfähigkeitsgefässe.

Sämtliche Resultate dieser Untersuchung beziehen sich auf die Kohlrauschschen Angaben von Kaliumchlorid (und gesättigtem Natriumchlorid) bei 25^0. Aber die Anwendung von Silbergefässen brachte einige Schwierigkeiten mit sich, weil das Silber sozusagen als Kurzschluss zwischen den beiden unvermeidlichen Öffnungen der Eintauchselektrode wirkte. Diesen Einfluss verminderte man durch Anschmelzen von 3 mm breiten Röhrchen[3]) an den Öffnungen so erheblich, dass der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 165 (1899).

[2]) Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., S. 400 ((1902).

[3]) Die Röhrchen durften wegen der Zähigkeit der Seifenlösung nicht zu klein gewählt werden.

Bruchteil des Stromes, der ausserhalb der Glaselektrode floss, auf einige Prozente heruntergedrückt war. Natürlich hing der Betrag dieses Bruchteiles lediglich von der spezifischen Leitfähigkeit ab. So war der einzige Nachteil von dem Silber der, dass das Leitfähigkeitsgefäss für jede spezifische Leitfähigkeit (d. h. jeden abgelesenen Widerstand) einen neuen „Kapazitätsfaktor" bekam.

Die Konstanten wurden vielmals während des Verlaufs der Untersuchung auf eventuelle Veränderung hin geprüft. Eine kleine Veränderung in der Konstante wurde mehrmals durch das Messen einer zähen, konzentrierten Seife verursacht. Folgende Werte für die Widerstandskapazitäten wurden gefunden:

Tabelle 3.

Widerstandskapazitäten der Eintauchselektroden.

Elektrode IX.

Eichlösung	bis 26. 11. 09	bis 19. 3. 10	bis 9. 5. 10	bis 1. 11. 10
Natriumchlorid gesättigt	—	—	3·473	3·504
1-norm. *KCl*	3·473	3·437	—	3·449
$^1/_5$-norm. *KCl*	—	3·416	—	—
$^1/_{10}$-norm. *KCl*	3·392	3·338	3·399	3·418
$^1/_{50}$-norm. *KCl*	—	3·351	—	3·407
$^1/_{100}$-norm. *KCl*	3·354	3·346	3·372	—

Elektrode X.

Eichlösung	bis 26. 11. 09	bis 9. 5. 10	bis 1. 11. 10
Natriumchlorid gesättigt	—	—	3·666
1-norm. *KCl*	3·636	3·586	3·577
$^1/_5$-norm. *KCl*	—	3·578	—
$^1/_{10}$-norm. *KCl*	3·599	3·571	3·572
$^1/_{50}$-norm. *KCl*	—	3·543	3·556
$^1/_{100}$-norm. *KCl*	3·556	3·541	3·559

Die dazwischenliegenden Werte wurden graphisch interpoliert.

Korrektion der Resultate.

Es mussten noch folgende Korrektionen zu sämtlichen gemessenen spezifischen und molaren Leitfähigkeiten hinzukommen. 1. ein berechneter Abzug von 0·1°/₀ wegen der Temperaturausdehnung des Gefässes. 2. ein Abzug von 0·1°/₀ wegen des Unterlassens der Vakuumkorrektion bei der Herstellung der obigen Eichlösungen von Kaliumchlorid.

Beschreibung der Versuche.

Die Lösungen wurden durch Auswägen der Palmitinsäure, bzw. des Natriumpalmitates in die Silbergefässe und durch darauffolgendes

Hineinmessen des richtigen Volumens von Natriumhydroxyd, bzw. Wasser hergestellt. Das Gefäss wurde auf die schon beschriebene Weise zugedichtet und das Ganze im Schüttelapparat bei 90° so lange geschüttelt, bis die Lösung homogen geworden war. Das zugedeckte Silbergefäss wurde ausnahmslos vor und nach dem Schütteln gewogen, damit eine eventuelle Undichtigkeit sofort entdeckt, und die Lösung verworfen werden konnte. Für die stärksten Seifenlösungen musste das Schütteln mehrere Tage dauern, bevor die Lösung sichtlich homogen wurde.

Bis einige Minuten vor der Messung standen die Lösungen nur mit reinem Silber in Berührung. Ohne die Gefässe abkühlen zu lassen, wurden sie geöffnet, die (im Falle der stärksten Lösung vorgewärmte) Eintauchselektrode hineingesteckt und die Gefässe verschlossen, um das Verdunsten der Lösung zu verhindern. Nach ungefähr zehn Minuten machte man die erste Ablesung. Man musste möglichst oft die Eintauchselektroden rotieren, heben und senken, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszunehmen. Dies wurde für nötig befunden, um den Temperaturausgleich zu beschleunigen, und um die Elektroden oder die Lösung von Blasen zu befreien. Alle fünf Minuten machte man die Leitfähigkeitsablesungen, indem man stets dazwischen rührte. Die Elektroden blieben in den konzentrierten Lösungen, bis man konstante Ablesungen erhielt; die verdünnten Lösungen zeigten ein Steigen der Leitfähigkeit, solange die Elektroden darinnen blieben; beim Herausnehmen hört das Steigen auf, was augenscheinlich von der Einwirkung der Lösungen auf die gläsernen Eintauchselektroden herrührte. Als Resultat wird die Ablesung nach dem ersten schnellen Steigen der Leitfähigkeit genommen.

Grosse Schwierigkeit brachten die starken ($2\,N$, $1{\cdot}5\,N$) Natriumpalmitat-, wie auch die $\frac{N}{2}$ Natriumpalmitatlösungen mit Überschuss von Natronlauge mit sich wegen des äusserst zähen Zustandes der Lösung. Die in diesem Falle erhaltenen Werte sind wahrscheinlich zu klein, da es unmöglich war, alle Blasen von der zähen Masse zu entfernen.

Die Leitfähigkeit von wenigstens zwei Lösungen von jeder Konzentration wurde gemessen, und wenn möglich waren die Messungen mit zwei verschiedenen Elektroden gemacht. Beim Berechnen der Endwerte wurden keine Resultate verworfen, ausser wenn ein bestimmter angebbarer Fehler in der Komposition der Materialien oder auch in der Ausführung des Experimentes die Bestimmung wertlos machte.

Die Daten der Messungen.

In den folgenden Tabellen gibt die erste Spalte das Datum der Messung; die zweite die Gewichtsnormalität; die dritte den Prozentgehalt der Lösung (Gewicht, Gelöstes auf 100 g Wasser); die vierte die benutzte Elektrode; die fünfte den entsprechenden Wert des „Kapazitätsfaktors“ der Elektrode; die sechste die korrigierte, spezifische Leitfähigkeit K; die siebente (in der Tabelle 4) die (eigentlich unrichtige) „molare Leitfähigkeit nach Gewichtsverhältnissen“; die achte die Dichte der Lösung 90/4° bei 90·0°[1]); die neunte die wahre, molare Leitfähigkeit, d. h. die spezifische Leitfähigkeit multipliziert mit der Anzahl ccm, die gerade 1 g-Mol Gelöstes enthalten.

Tabelle 4 bringt die Leitfähigkeit von Auflösungen von dem schon beschriebenen Präparat von Natriumpalmitat in Wasser bei 89·75°.

Man machte den Versuch, auch bei einer 2·0-norm. Lösung die Leitfähigkeit zu messen. Dies gelang nicht, weil man die Eintauchselektrode nicht vollständig mit der sehr zähen Masse füllen konnte. Nachdem die Elektroden teilweise durch die „Lösung“ verbunden waren, war der Wert der „spezifischen Leitfähigkeit“ = 0·0494 und der der molaren Leitfähigkeit 40. Das Resultat hat keine quantitative Bedeutung, aber es beweist, dass auch die konzentriertesten Lösungen viel Elektrolyt enthalten.

Die obigen Werte für die Leitfähigkeit der normalen Seifenlösungen enthalten einen bedeutenden Fehler, der daraus entsteht, dass die Wägungen bei der Herstellung und Analyse des Natriumpalmitates erst nachträglich auf Vakuumwägungen reduziert wurden. Dieser ganz unscheinbare Fehler bedingt überraschenderweise eine Erniedrigung der erhaltenen Resultate gegenüber den wahren Leitfähigkeiten von nicht weniger als 0·92 %. Der Prozentgehalt der Seife an Natrium war nämlich vor der Reduktion auf Wägung im leeren Raume 8·261 %, statt des von der Theorie verlangten 8·267 %[2]). Die Vakuumkorrektionen brachten den gefundenen Prozentgehalt auf 8·248 %. Also fehlte 0·019 %, d. h. 0·23 % von dem ganzen Natrium, das hätte vorhanden sein sollen. Dies bedingt nicht nur einen direkten Fehler von 0·23 % beim Auswägen der „Seife“, sondern es kommt der weitere Einfluss

---

[1]) Nach E. C. V. Cornish vgl. Anhang. Sämtliche Dichteangaben bei 90° in dieser Arbeit sind von ihren Messungen abgeleitet.

In jeder Seifenlösung ist die Dichte der Lösung ein bischen kleiner als die des Wassers von derselben Temperatur; trotzdem dass eine normale Natriumpalmitatlösung eine 27·8 %ige ist.

[2]) Die Atomgewichtstabelle für 1911 wurde benutzt.

Tabelle 4.
Leitfähigkeit von Auflösungen von Natriumpalmitat in Wasser[1]).

Datum	Gewichts-normlität[2])	g NaP in 100 g H_2O	Elektrode	„Konstante" der Elektrode	Spezifische Leitfähigkeit K 89·75°	„Molare Leitfähigkeit" nach Gewicht[3])	Dichte 90/4°	Molare Leitfähigkeit bei 89·75°	Mittelwerte
21. 5. 10	1·493 - norm.	41·55 g	IX	3·440	0·08484[4])	58·75	(0·9608)	83·68	83·68
13. 11. 09	0·995 „	27·701 g	„	3·437	0·06261	65·03	0·9623	83·49	83·59
13. 11. 09	0·995 „	27·701 g	„	3·436	0·06277	65·19	0·9623	83·70	
13. 11. 09	0·747 „	20·77 g	„	3·432	0·05160	71·45	0·9630	86·66	86·66
15. 11. 09	0·747 „	20·77 g	„	3·432	0·05160	71·45	0·9630	86·66	
12. 11. 09	0·498 „	13·85 g	„	3·415	0·03746	77·80	0·9638	88·88	88·83
13. 11. 09	0·498 „	13·85 g	„	3·415	0·03746	77·71	0·9638	88·78	
13. 11. 09	0·1991 „	5·540 g	„	3·397	0·01498	77·80	0·9647	82·33	82·30
12. 11. 09	0·1991 „	5·540 g	X	3·600	0·01497	77·75	0·9647	82·28	
8. 11. 09	0·0995 „	2·770 g	„	3·593	0·007619	79·14	0·9650	81·51	81·71
8. 11. 09	0·0995 „	2·770 g	„	3·593	0·007655	79·52	0·9650	81·91	
20. 11. 09	0·0498 „	1·385 g	IX	3·379	0·004163	86·46	0·9652	87·82	87·77
20. 11. 09	0·0498 „	1·385 g	„	3·379	0·004159	86·36	0·9652	87·72	
6. 11. 09	0·00995 „	0·2770 g	X	3·555	0·001308	135·8	0·9653	136·4	137·2
6. 11. 09	0·00995 „	0·2770 g	„	3·555	0·001309	135·9	0·9653	136·6	
12. 11. 09	0·00995 „	0·2770 g	„	3·555	0·001327	137·8	0·9653	138·6	

von dem Vorhandensein der überschüssigen, freien Palmitinsäure hinzu. Letzterer Fehler (0·69 %) wurde aus den weiter unten ausgeführten Leitfähigkeiten von Gemischen von Natriumpalmitat mit Palmitinsäure, bzw. Natriumhydroxyd abgeleitet.

Die in der Tabelle 6 gegebenen Mittelwerte wurden also aus den in der Tabelle 4 angeführten berechnet, indem man letztere, um 0·23 % und 0·69 % und auch, um die Temperatur von 89·75 auf 90·00° zu bringen, um 0·25 % erhöhte. Zuerst aber wollen wir zum Vergleich die Resultate mitteilen, die wir bekamen, indem wir von Natriumhydroxyd und Palmitinsäure ausgingen.

[1]) Mit Überschuss von 0·25 % freier Palmitinsäure, vgl. Tabelle 6, in der auf diese Fehler die Korrektion angebracht ist.

[2]) Auf den Natriumgehalt der Seife und auf Vakuumwägung bezogen.

[3]) Die hier angeführten Daten sind um 0·3 grösser als die schon veröffentlichten (Mc Bain und Taylor, Ber. d. d. chem. Ges., loc. cit.), da in letztern nur abgerundete Atomgewichte bei der Ausrechnung benutzt wurden; wie bei jenen Daten enthalten die Zahlen einen Zuschlag wegen der Ausdehnung des Wassers zwischen 18 bis 90° im Betrage von 3·4 %.

[4]) Diese Messung wurde bei 89·90° gemacht. Es wurde nur eine Messung genommen, da das entsprechende Resultat in Tabelle 5 in so naher Übereinstimmung stand.

Tabelle 5.

Leitfähigkeit von Mischungen von Natronlauge mit Palmitinsäure nach äquivalenten Verhältnissen (Natriumpalmitat).

Datum	Gewichts-normalität [1]	g *NaP* in 100 g Wasser *Na*	Elektrode	Konstante der Elektrode	Spezifische Leitfähigkeit *K* 90·00°	Dichte 90°/4°	Molare Leitfähigkeit bei 90·00° [2]	Mittelwerte
25. 4. 10	1·4560 - norm.	40·51 g	IX	3·393	0·08453	(0·9608)	84·68	84·68
22. 1. 10	0·9781 „	27·21 g	„	3·431	0·06314	0·9623	85·32	84·91
14. 3. 10	0·9781 „	27·21 g	„	3·432	0·06263	0·9623	84·65	
6. 4. 10	0·4943 „	13·75 g	„	3·393	0·03745	0·9638	89·41	89·30
6. 4. 10	0·4943 „	13·75 g	X	3·574	0·03736	0·9638	89·19	
25. 7. 10	0·3472 „	9·661 g	„	3·573	0·02657	0·9642	87·04	87·04
25. 7. 10	0·3472 „	9·661 g	„	3·573	0·02657	0·9642	87·04	
19. 2. 10	0·1993 „	5·544 g	IX	3·395	0·01498	0·9647	82·28	82·68
12. 3. 10	0·1993 „	5·544 g	X	3·573	0·01513	0·9647	83·08	
5. 3. 10	0·0997 „	2·773 g	„	3·563	0·007680	0·9650	82·08	82·52
19. 3. 10	0·0997 „	2·773 g	„	3·563	0·007693	0·9650	82·21	
19. 3. 10	0·0997 „	2·773 g	IX	3·375	0·007796	0·9650	83·29	
19. 3. 10	0·0499 „	1·388 g	X	3·551	0·004199	0·9652	88·39	88·63
18. 3. 10	0·0499 „	1·388 g	„	3·551	0·004221	0·9652	88·86	
7. 3. 10	0·009986 „	0·2778 g	„	3·541	0·001319	0·9653	137·2	137·0
11. 3. 10	0·009986 „	0·2778 g	IX	3·346	0·001319	0·9653	137·2	
17. 1. 10	0·01003 „	0·2790 g	X	3·541	0·001318	0·9653	136·5	

In der Tabelle 6 werden die Mittelwerte der Leitfähigkeiten (bei 90·00°) der Tabellen 4 und 5 verglichen. Die Werte dieser Tabellen gelten natürlich nicht genau für die angegebenen, abgerundeten Konzentrationen; in jedem Falle wäre die Übereinstimmung zwischen den verglichenen Leitfähigkeiten merklich besser gewesen, wenn wir die beiden Reihen auf die abgerundeten Werte der Konzentration korrigiert hätten. Dies haben wir wegen des ausserordentlichen Verlaufes der Leitfähigkeitskurve mit der Verdünnung nicht vorgenommen, und es erschienen daher die Abweichungen der Resultate voneinander grösser, als sie es in Wirklichkeit sind. Wenn man nur die Abweichung zwischen den beiden Reihen ins Auge fasst, kann man sagen, dass diese Präzisionsmessungen die Leitfähigkeiten der Natriumpal-

[1] Auf Vakuumwägung korrigiert.

[2] Man hat eine weitere Kontrolle der Zuverlässigkeit der Resultate, indem man die Leitfähigkeit einer jeden Lösung direkt nach der Messung mit einer zweiten Eintauchelektrode mass, ohne dass ein Unterschied gefunden wurde. Diese Kontrollmessungen erscheinen in den Tabellen nicht.

mitatlösungen auf 0·5% bestimmt haben[1]). Wir wollen aber wegen der grossen Unsicherheit überhaupt[2]) von Leitfähigkeitsmessungen ihnen lieber eine absolute Genauigkeit von 1% zusprechen.

Tabelle 6.

Endresultate für die Leitfähigkeit von Natriumpalmitatlösungen bei 90·00°.

Normalität	Aus Tabelle 4[3])	Aus Tabelle 5	Differenz	**Endresultate**
1·5	84·31	84·68	+ 0·44%	**84·50**
1·0	84·39	84·91	+ 0·61	**84·66**
0·75	87·48	—	—	**87·48**
0·5	89·66	89·30	— 0·40	**89·48**
0·347	—	87·04	—	**87·04**
0·2	83·08	82·68	— 0·48	**82·38**
0·1	82·49	82·52	+ 0·04	**82·51**
0·05	88·59	88·63	+ 0·04	**88·61**
0·01	138·5	137·0	— 1·01	**137·7**

Wir möchten möglichst betonen, dass die vorliegende Übereinstimmung in Tabelle 5 einen experimentellen Fall von einem bestimmten, reversiblen Gleichgewicht zwischen Kolloiden einerseits und Elektrolyten anderseits darstellt. Für jede Konzentration bekamen wir eine bestimmte Leitfähigkeit, unabhängig davon, ob wir von Natriumpalmitat und Wasser oder von Natriumhydroxydlösung und Palmitinsäure ausgingen.

Ähnliches ist schon bekannt, ohne dass man auf die Wichtigkeit dieser Tatsache hinwies. Es ist von grossem theoretischen Wert, zu wissen, dass in einem aufs sorgfältigste untersuchten System die Kolloide einem bestimmten Gleichgewicht zustreben; die Gleichgewichte erscheinen in vielen sonstigen Fällen so unregelmässig oder verschiebbar, dass manche z. B. an der Gültigkeit der Phasenregel bei Kolloiden zweifeln[4]). Kolloidale Lösungen sind manchmal so unreglmässig ver-

[1]) Z. B. könnte dadurch die Abweichung zwischen den beiden ungefähr normalen Lösungen von 0·61% auf etwa 0·36% reduziert werden.

[2]) Vgl. Ostwald-Luther, S. 472: — „etwa ±0·5%, doch können Fehler bis 1% leicht entstehen". „Noch genauere Messungen verlangen eine ganz ausserordentliche Steigerung der Sorgfalt." Bei 18° findet man zwischen den Noyesschen und den Kohlrauschschen Angaben Unterschiede von 0·2 bis 0·4% für Salze; 0·3 bis 1%, ja bis mehrere % für Säuren; und bis 6% für Basen. Bei 100° findet man zwischen den Noyesschen und den Kahlenbergschen Daten für Magnesiumsulfat Unterschiede von 0 bis 2%; und für Schwefelsäure zwischen den Noyesschen Mitarbeitern (loc. cit. S. 259) 0·2 bis 0·4%.

[3]) Wegen Überschuss von Palmitinsäure und wegen Temperatur um 0·69 und 0·25% erhöht; das Resultat für 1·5-norm. ist um 0·69 und 0·10% korrigiert.

[4]) cf. G. Galeotti, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 727 (1906).

änderlich, dass der Nachweis, dass sie sich an einem vollständigen Gleichgewicht beteiligen können, grosse theoretische Bedeutung haben dürfte. Svedberg[1]) hat im vorigen Jahr ein sehr interessantes Beispiel von einem Gleichgewicht zwischen kolloidem Schwefel und gefälltem Schwefel studiert; er hebt hervor, dass dies den ersten Fall von einem Gleichgewicht (obgleich kein vollständiges) zwischen Kolloid und Koagulum darstelle. Auch bei diesen Seifenlösungen haben wir in den verdünntern und auch in den konzentriertern Lösungen ein Gleichgewicht, und zwar ein vollständiges zwischen Koagulum, Kolloid und Elektrolyt (vgl. weiter unten).

Bevor auf die Deutung des auffallenden Ganges der Leitfähigkeit mit der Konzentration eingegangen wird, sollen die weitern Leitfähigkeitsmessungen mitgeteilt werden. Hier wurden Mischungen von Natronlauge mit Palmitinsäure nach nicht äquivalenten Verhältnissen untersucht. Diese Messungen sollten Licht auf die Gleichgewichte in den sicher hydrolysierten Seifenlösungen werfen.

Tabelle 7 enthält die Resultate für die Lösungen von Natriumpalmitat mit einer äquivalenten Menge von Natriumhydroxyd.

Tabelle 7.

Leitfähigkeit von Mischungen von Natronlauge mit Palmitinsäure nach den Verhältnissen 2·000 $NaOH$ + 1·0000 HP.

Gewichts-normalität des Natriums	Elek-trode	Konstante der Elektrode	Spezifische Leitfähigkeit K 90·00°	Dichte 90°/4°	Molare Leitfähigk. bei 90·00°	Mittel-werte
1·917 - norm.	IX	3·475	0·2605	1·006	176·2	176·2
1·9598 „	IX	3·509	0·2648	1·006	176·2	
0·9150 „	IX	3·452	0·1739	0·9796	222·3	221·9
0·9150 „	X	3·649	0·1733	0·9796	221·5	
0·9150 „	IX	3·452	0·1740	0·9796	222·4	
0·9150 „	IX	3·452	0·1733	0·9796	221·5	
0·39730 „	X	3·576	0·08910	0·9714	245·4	245·4
0·19928 „	X	3·574	0·04806	0·9684	256·8	258·2
0·19928 „	IX	3·393	0·04812	0·9684	257·1	
0·19928 „	IX	3·393	0·04867	0·9684	260·1	
0·19928 „	X	3·574	0·04844	0·9684	258·9	
0·10021 „	X	3·573	0·02576	0·9668	270·1	268·6
0·10021 „	IX	3·424	0·02569	0·9668	269·4	
0·10021 „	X	3·573	0·02560	0·9668	268·4	
0·10021 „	IX	3·425	0·02542	0·9668	266·5	
0·019978 „	X	3·566	0·005676	0·9656	294·9	293·6
0·019978 „	X	3·566	0·005645	0·9656	293·4	
0·019978 „	X	3·566	0·005629	0·9656	292·5	

[1]) Archiv för Kemi 3, 1 (1909).

Tabelle 8.

Leitfähigkeit von Mischungen von Natronlauge mit Palmitinsäure nach den Verhältnissen 4·0000 $NaOH$ + 1·0000 HP bei 90·00°.

Gewichts-normalität des Natriums	Elek-trode	Konstante der Elektrode	Spezifische Leitfähigkeit K 90·00°	Dichte 90°/4°	Molare Leitfähigk.	Mittel-werte
0·7916 - norm.	X	3·664	0·2301	0·988	317·4	
0·7916 „	IX	3·500	0·2293	0·988	316·2	317·0
0·7916 „	X	3·664	0·2301	0·988	317·4	
0·3977 „	X	3·610	0·1272	0·977	340·2	
0·3977 „	X	3·469	0·1272	0·977	340·2	
0·3977 „	IX	3·610	0·1264	0·977	338·1	340·2
0·3974 „	X	3·610	0·1277	0·977	341·8	
0·3974 „	IX	3·460	0·1273	0·977	340·8	
0·2014 „	X	3·575	0·06764	0·971	352·9	
0·2014 „	IX	3·436	0·06765	0·971	352·9	
0·1976 „	X	3·575	0·06770	0·971	359·7	356·9
0·1976 „	IX	3·436	0·06816	0·971	362·0	
0·03992 „	X	3·571	0·01468	0·966	382·1	
0·03992 „	IX	3·419	0·01451	0·966	377·8	
0·03992 „	X	3·571	0·01503	0·966	390·8	
0·03992 „	IX	3·419	0·01503	0·966	390·8	386·9
0·04052 „	X	3·571	0·01525	0·966	391·0	
0·04052 „	X	3·571	0·01517	0·966	389·0	

Tabelle 8 gibt die Leitfähigkeiten von Mischungen von Natriumpalmitat mit drei Äquivalenten freiem Natriumhydroxyd. Die erste Lösung war 0·8-norm. in bezug auf das Natrium, d. h. sie hatte die Zusammensetzung 0·2-norm. NaP 0·6-norm. $NaOH$. Trotz des geringen Gehaltes an palmitinsaurem Natrium war diese Lösung ebenso zäh und dickflüssig wie eine normale Lösung von Natriumpalmitat; bei Abkühlung auf 60° wurde das Palmitat ausgesalzt.

Als man versuchte, noch konzentriertere Lösungen zu bereiten, fand man, dass die Natronlauge fast alles Salz in Form einer festen Rinde ausschied. Die einzig zweckmässige Methode, die konzentriertern Lösungen zu untersuchen, war offenbar die, die klare Mutterlauge auf Alkali und Palmitinsäure zu analysieren. Der Versuch ergab, dass die Zugabe von 3·0-norm. $NaOH$ zu 1·0-norm. NaP die Palmitinsäure (natürlich nicht als solche) bis auf winzige Spuren ausscheidet. Das Gemisch wurde zunächst bei 90·0° filtriert. Um die Lösung zu analysieren, säuerte man die Lauge mit Schwefelsäure an und extrahierte die freie Palmitinsäure mit Benzin, das man darauf abdampfte. Aus der Zusammensetzung der Lauge und der ursprünglichen Mischung konnte man dann die Zusammensetzung des abgeschiedenen Kernes ableiten. Die Resultate sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9.

Aussalzung durch konzentrierte Natronlauge bei 90·0°.

Versuch	Geschüttelt	Ursprüngliche Mischung	Erhaltene Zusammensetzung der Lauge	des Niederschlags
I	11 Tage	0·9995-n. *NaP* + 2·9985-n. *NaOH*	3·115-n. *NaOH* + 0·000162-n. *HP*	76·8% *NaP* + 23·2% $NaHP_2$
II	10 Tage	0·5000-n. *NaP* + 1·5000-n. *NaOH*	1·602-n. *NaOH* + 0·000316-n. *HP*	59·3% *NaP* + 40·7% $NaHP_2$
III	14 Tage	0·5035-n. *NaP* + 1·5106-n. *NaOH*	1·6155-n. *NaOH* + 0·000314-n. *HP*	58·4% *NaP* + 41·6% $NaHP_2$

Das Resultat ist höchst auffallend; das Ausgesalzte entspricht keineswegs der Formel *NaP*, sondern es besteht trotz der starken zugesetzten Natronlauge aus einem scheinbaren Gemisch von normalem Salz *NaP* mit saurem Natriumpalmitat[1]. Diese Zusammensetzung kann nicht etwa dadurch vorgetäuscht sein, dass das Reaktionsgemisch nach zehntägigem Schütteln noch nicht vollständig reagiert hatte; denn in dem letzten Versuch (III) ging man von dem festen normalen Salz *NaP* und anderthalbnormaler Natronlauge aus; das Resultat stimmte aufs beste mit Versuch II überein, obgleich hier das Anfangsgemisch Palmitinsäure und 2·0-norm. Natronlauge war. Dies ist nochmals ein Beweis, dass man es in den Seifenlösungen mit vollständig definierten, reversiblen Gleichgewichten zu tun hat.

Dieses Resultat, dass konzentrierte Natronlauge saures Natriumpalmitat aussalzt[2], scheint uns eine grundlegende Bedeutung für das Verhältnis der Seifenlösungen zu besitzen.

Es ist von Interesse, dass die Konzentration der in Lauge zurückgebliebenen Palmitinsäure der Konzentration des freien Natriumhydroxyds genau umgekehrt proportional ist.

Diese Aussalzung wird häufig als Verminderung der Dissociation und als dadurch bedingte Löslichkeitserniedrigung der Seife aufgefasst. Diese früher allgemein angenommene Auffassung ist aber weder mit der Dissociationstheorie, noch mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang zu bringen, wie schon aus den hier mitgeteilten Tabellen hervor-

[1] Vgl. Merklen-Goldschmidt, Die Kernseifen, S. 110, 35 (1907).

[2] Die alternative Auffassung ist natürlich diejenige einer sehr ausgesprochenen negativen Sorption des Natriumhydroxydes; wegen der noch geringern Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung und der vermutlich grössern Fruchtbarkeit der erstern Arbeitshypothese haben wir diese Möglichkeit nicht weiter erwähnt, insbesondere da Versuche mit Zusatz einer dritten indifferenten Substanz uns weitern Aufschluss liefern sollen.

geht. Vielmehr muss man den Vorgang als Kolloidfällung, d. h. Koagulation, ansehen.

Eine Löslichkeitserniedrigung durch Herabdrücken der elektrolytischen Dissociation kann der Prozess nicht sein, denn Tatsache ist, dass die Aussalzung bis auf Spuren vollständig ist. Nach der Dissociationstheorie müsste aber die Konzentration des nichtdissociierten Natriumpalmitats durch Zusätze von Natriumsalzen wesentlich unbeeinflusst, bzw. vermehrt sein; also könnte man durch Zurückdrängen der Dissociation höchstens eine etwa 80%ige Ausfällung bewirken. Dies ist noch augenscheinlicher, wenn man bedenkt, dass diese vollständige Aussalzung schon in einer Lösung stattfindet, die anfangs nur halbnormal an Palmitat und anderthalbnormal an Natronlauge ist; während man ohne Schwierigkeit eine anderthalbnormale Lösung von Natriumpalmitat *NaP* herstellen kann, die vollkommen homogen bleibt. Also kann man nur schliessen, dass die Ausscheidung eine kolloidale ist; entweder wird das saure Natriumpalmitat gefällt und Natriumhydroxyd je nach der Konzentration der freien Natronlauge von diesem Koagulum sorbiert, oder das Koagulum ist ein Gemisch von kolloidem, saurem Natriumpalmitat und kolloidem Natriumpalmitat. Letztere Deutung erscheint uns einstweilen weniger wahrscheinlich. Es dürfte nötig sein, darauf hinzuweisen, dass freie Palmitinsäure bei diesen starken Laugen nicht in Betracht kommen kann, wie folgende Messungen zeigen.

Hydrolyse von saurem Natriumpalmitat.

Es ist nötig, einen Begriff von der Stärke der Palmitinsäure zu bekommen, damit man die Hydrolyse der Seife im voraus schätzen kann. Indirekt kann man dieses tun, indem man die Hydrolyse von saurem Natriumpalmitat misst.

Wenn Wasser mit Überschuss von dem sehr unlöslichen sauren Natriumpalmitat gesättigt ist, sind die vorhandenen Phasen: Saures Natriumpalmitat, Palmitinsäure und verdünnte Natronlauge. Nach der Phasenregel soll die Konzentration des freien Natriumhydroxyds eine konstante sein, solange diese drei Phasen alle vorhanden sind, und solange das saure Natriumpalmitat konstante Eigenschaften hat. Auf letztern Punkt ist noch einzugehen. Folgende Messungen wurden genommen; bei den letztzen wurden besonders reine Natronlauge und Palmitinsäure benutzt; Gefässe aus geschmolzenem Silicia und aus Silber ergaben fast identische Resultate; natürlich reagierte die Lösung alkalisch.

Tabelle 10.

Leitfähigkeit von saurem Natriumpalmitat bei 90·0°.

Anfangsgemisch	Spez. Leitfähigkeit
$^1/_{10}$-norm. NaP + $^1/_{10}$-norm. HP	$1{\cdot}17 \; . 10^{-3}$
$^1/_{100}$-norm. NaP + $^1/_{100}$-norm. HP	$0{\cdot}56 \; . 10^{-3}$
$^1/_{10}$-norm. NaP + $^{1{\cdot}12}/_{10}$-norm. HP	$1{\cdot}068 . 10^{-3}$
$^1/_{100}$-norm. NaP + $^1/_{50}$-norm. HP	$0{\cdot}468 . 10^{-3}$
($^1/_{200}$-norm. NaP + $^9/_{200}$-norm. HP	$0{\cdot}254 . 10^{-3}$) [1]
$^1/_{80}$-norm. NaP + $^3/_{80}$-norm. HP	$0{\cdot}42 \; . 10^{-3}$

Die Konzentration von Natriumhydroxyd, die einer spezifischen Leitfähigkeit von $1 . 10^{-3}$ entspricht, ist $^1/_{500}$-normal.

Also ist das experimentelle Resultat, dass in dem angegebenen System diese „konstante" Konzentration der Natronlauge nicht einmal 0·002-norm. beträgt[2]. Wenn die Konzentration der vorhandenen Lauge diese Grösse übertrifft, ist also freie Palmitinsäure nicht mehr existenzfähig. Also hat man in praktischen Versuchen nie freie Palmitinsäure, sondern höchstens saures Natriumpalmitat. Die fundamentale Gleichung für Seifenlösungen und Seifengleichgewichte sollte nach diesen Überlegungen nicht:

$$\text{Seife} + \text{Wasser} \rightleftarrows \text{Fettsäure} + \text{Ätznatron}\,[3],$$

sondern:

$$\text{Seife} + \text{Wasser} \rightleftarrows \text{saures Natriumsalz} + \text{Ätznatron} \qquad \text{sein.}$$

Die Löslichkeit von Palmitinsäure.

Es war wichtig, die Löslichkeit und den Dissociationsgrad der Palmitinsäure in wässeriger Lösung zu wissen. Leider ist die Palmitinsäure selbst bei 90° so sehr unlöslich, dass die Zugabe von Palmitinsäure zu Wasser von spezifischer Leitfähigkeit gleich $4{\cdot}5 . 10^{-6}$ bei 90° die spezifische Leitfähigkeit nur auf $5{\cdot}7 . 10^{-6}$ erhöhte. Selbst in solcher Verdünnung kann man vollständige Dissociation der schwachen Palmitinsäure nicht annehmen, zumal man nichts über die Dissociationskonstante der Palmitinsäure weiss. Aber folgende Überlegung führt zu einer Schätzung der Grössenordnung von dem Produkt der Dissociationskonstante und der Löslichkeit.

Da die Leitfähigkeit des angewandten Wassers (nach Titration mit Alkali zu urteilen) von gelöster Kohlensäure herstammt, und da letztere

[1] Nach der Löslichkeitsmessung der Palmitinsäure zu urteilen, scheint diese Lösung nicht sicher mit saurem Salz gesättigt zu sein.

[2] Weiter unten (S. 203) wird gezeigt, dass die gemessene Leitfähigkeit auf eine Konzentration von 0·00003-norm. Natriumhydroxyd deutet.

[3] Vgl. Merklen-Goldschmidt, Die Kernseifen, S. 48, 1907.

eine sehr schwache Säure (hier nicht mehr als $^1|_{10}$ dissociiert) ist, würde eine relativ kleine Zunahme in der Konzentration des Wasserstoffions eine etwa proportionale Verminderung der Konzentration des HCO_3-Ions zur Folge haben. Der Unterschied zwischen der vermehrten Konzentration des Wasserstoffions und der verminderten Konzentration des HCO_3-Ions würde natürlich der Konzentration des zugegebenen Palmitations gleich sein. In obigen Messungen erhöhte die Palmitinsäure die Leitfähigkeit auf $^4/_3$ derjenigen des Wassers; daher war die relative Konzentration des P'-Ions $^4/_3 - ^3/_4 = ^7/_{12}$. Daher war die Leitfähigkeit der Lösung etwa zur Hälfte durch die dissociierte Palmitinsäure bedingt, was einer Normalität von $0{\cdot}4 . 10^{-5}$ für das Palmitation und $0{\cdot}8 . 10^{-5}$ für das Wasserstoffion entspricht[1]). Da beim Vorhandensein von fester Palmitinsäure das Produkt beider Konzentrationen konstant bleiben muss, so kann man schliessen, dass, wenn nur absolut reines Wasser vorhanden gewesen wäre, das Palmitation wie auch das Wasserstoffion eine Konzentration $0{\cdot}6 . 10^{-5}$ haben würden. Also in den Gleichungen, in denen α die Dissociation, K die Dissociationskonstante und λ die Löslichkeit der Palmitinsäure g-Mole pro Liter bedeutet:

$$\alpha^2 = K(1-\alpha)V = \frac{K}{\lambda}(1-\alpha)$$

$$\alpha\lambda = 0{\cdot}6 . 10^{-5}$$

$$K\lambda(1-\alpha) = 0{\cdot}3 . 10^{-10}$$

ist $\alpha\lambda$ die Konzentration der Ionen gleich $0{\cdot}6 . 10^{-5}$.

Man kann leider noch nicht K und λ in diesem Produkt getrennt messen; aber für die Berechnung der Hydrolyse des sauren Natriumsalzes ist dies unnötig. Man braucht sich nur zu erinnern, dass auch bei jenen Leitfähigkeitsmessungen die freie Palmitinsäure im Überfluss vorhanden war. Es folgt, dass dort dasselbe Produkt der Konzentrationen der H'- und P'-Ionen gilt, wie hier, nämlich $0{\cdot}34 . 10^{-10}$. Aber das Produkt der Konzentration der Ionen des Wassers beträgt[2]) bei 90° $0{\cdot}53 . 10^{-12}$. Also ist:

$$H' . P' = 0{\cdot}34 . 10^{-10}$$

und:

$$\frac{P'}{OH'} = 64.$$

Hier haben wir das Resultat, dass die Leitfähigkeit von einer gesättigten Lösung von saurem Natriumpalmitat in der Hauptsache nicht von Natriumhydroxyd, sondern von dissociiertem Natriumpalmitat, bzw.

[1]) Wenn man für die Äquivalentleitfähigkeiten der beiden Säuren bei vollständiger Dissociation den Wert 680 annimmt.

[2]) Nach Böhi, Dissertation Zürich 1908.

dissociiertem sauren Salz herrührt. Dies führt auf eine Konzentration von etwa 0·00003-norm. für das Natriumhydroxyd und 0·002-norm. für die dissociierte Seife, wenn man die Äquivalentleitfähigkeit der Natriumpalmitate in dieser Verdünnung gleich 200 annimmt.

Was die Dissociation der freien Palmitinsäure in reiner wässeriger Lösung betrifft, kann man aus den Tatsachen, dass die Dissociationskonstante von Essigsäure bei 90° nur etwa $^2/_3$ des Wertes, bei 25° $1·8 . 10^{-5}$ hat, und dass die Dissociationskonstanten der Fettsäuren bis Caprylsäure nur auf $1·4 . 10^{-5}$ bei 25° gesunken sind, eine Dissociationskonstante von ungefähr $0·8 . 10^{-5}$ annehmen. Also wäre die Palmitinsäure zur Hälfte dissociiert, und die Konzentration der undissociierten Säure wie auch die der Ionen wäre $0·6 . 10^{-5}$ in reinem Wasser bei 90°.

Die Leitfähigkeit von Natriumacetat und -hydroxyd.

Zum Vergleich mit den Seifen war die Ermittlung der Leitfähigkeit von einigen typischen Elektrolyten sehr wünschenswert, zumal da die Leitfähigkeit der Seifenlösungen zum Teil durch das Vorhandensein von abgespaltenem Natriumhydroxyd bedingt ist. Folgende Tabellen 11 und 12 bringen die Messungen von Acetat und Hydroxydlösungen. Einige Werte wurden mit denen von Noyes und seinen Mitarbeitern[1], die Präzisionsmessungen bei 100° ausgeführt haben, verglichen. Unter Anwendung der von ihnen angegebenen Formeln und Daten für die nötigen Interpolationen bekommt man Werte, die für das Hydroxyd

Tabelle 11.

Leitfähigkeit von *NaAc* bei 89·75°.

Normalität bei 18°	Normalität bei 89·75°	Elektrode	Konstante der Elektrode	Spezifische Leitfähigkeit bei 89·75°	Molare Leitfähigkeit bei 89·75°	Mittelwerte
1·000 - norm.	0·967 - norm.	X	3·641	0·1247	128·9	
1·000 „	0·967 „	X	3·641	0·1258	130·1	129·7
1·000 „	0·967 „	X	3·641	0·1258	130·1	
0·200 „	0·1934 „	X	3·609	0·03464	179·1	
0·200 „	0·1934 „	X	3·609	0·03457	178·7	178·9
0·200 „	0·1934 „	X	3·609	0·03471	179·5	
0·200 „	0·1934 „	X	3·609	0·03450	178·4	
0·1000 „	0·0967 „	X	3·603	0·01885	195·0	
0·1000 „	0·0967 „	X	3·603	0·01885	195·0	195·0
0·1000 „	0·0967 „	X	3·603	0·01885	195·0	
0·01000 „	0·00967 „	X	3·572	0·002206	228·1	
0·01000 „	0·00967 „	X	3·572	0·002209	228·4	228·2
0·01000 „	0·00967 „	X	3·572	0·002207	228·2	

[1]) Report of the Carnegie Institution of Washington **63**, 1—352 (1907) usw.

etwa 1 % höher und für das Acetat etwa 1 % niedriger liegen als die gefundenen. Dies beweist die Zuverlässigkeit unserer Methode, da wir für diese Messungen nur gewöhnliche Sorgfalt anwandten[1]).

Tabelle 12.

Leitfähigkeit von *NaOH* bei 89·75°.

Normalität bei 18°	Normalität bei 89·75°	Elek-trode	Konstante der Elektrode	Spezifische Leitfähigkeit bei 89·75°	Molare Leitfähigkeit bei 89·75°	Mittel-werte
1·031 - norm.	0·9970-norm.	X	3·713	0·3929	393·9	392·8
1·031 „	0·9970 „	X	3·647	0·3910	392·2	
1·031 „	0·9970 „	X	3·647	0·3910	392·2	
0·5155 „	0·4985 „	X	3·640	0·2130	427·3	427·3
0·5155 „	0·4985 „	X	3·640	0·2130	427·3	
0·2044 „	0·1976 „	IX	3·458	0·09058	458·2	458·4
0·2044 „	0·1976 „	X	3·631	0·09090	459·9	
0·2044 „	0·1976 „	IX	3·458	0·09058	458·2	
0·2044 „	0·1976 „	X	3·631	0·09067	458·6	
0·1020 „	0·09865 „	IX	3·423	0·04692	475·6	479·0
0·1020 „	0·09865 „	IX	3·423	0·04709	477·3	
0·1020 „	0·09865 „	IX	3·423	0·04712	477·6	
0·1020 „	0·09865 „	X	3·615	0·04739	480·4	
0·1022 „	0·09883 „	X	3·615	0·04739	479·5	
0·1022 „	0·09883 „	IX	3·425	0·04742	479·8	
0·1022 „	0·09883 „	IX	3·425	0·04767	482·2	
0·05110 „	0·04942 „	IX	3·405	0·02425	490·7	489·4
0·05110 „	0·04942 „	X	3·608	0·02431	491·9	
0·05110 „	0·04942 „	IX	3 405	0·02415	488·7	
0·05110 „	0·04942 „	IX	3·405	0·02412	488·1	
0·05110 „	0·04942 „	IX	3·405	0·02418	489·3	
0·01022 „	0·009886 „	X	3·592	0·005088	514·7	514·3
0·01022 „	0·009886 „	X	3·592	0·005081	514·0	
0·01022 „	0·009886 „	IX	3·381	0·005054	511·2	
0·01022 „	0·009886 „	IX	3·381	0·005112	517·1	

Diskussion der Resulate.

Das auffallendste unter den hier aufgedeckten Verhältnissen ist wohl der Gang der Leitfähigkeit mit der Verdünnung. Fig. 2 zeigt die molaren Leitfähigkeiten von I. Natriumhydroxyd, II. Natriumacetat,

[1]) Für eine neuere Reihe von Messungen wurden tunlichst genaue Resultate erhalten; das Natriumhydroxyd wurde in abgeschlossenen silbernen Gefässen hergestellt usw. Die Lösungen waren 0·005131-, bzw. 0·005169-norm. bei 18° (d. h. 0·004963-, resp. 0·005001-norm. bei 90°). Folgende unabhängige Werte für die molare Leitfähigkeit bei 90° wurden gefunden (keine Messung wurde fortgelassen): 539·9, 536·7, 539·1, 537·0. 538·6, 537·4, 537·4 und 536·9; Mittelwert 537·9. Die grösste Abweichung zwischen den Werten beträgt nur 0·6 %; das Resultat liegt 1 % höher als das aus den Angaben Noyes' berechnete.

III. Natriumpalmitat, IV. Natronlauge mit einem Viertel Äquivalent Palmitinsäure und V. Natronlauge zur Hälfte mit Palmitinsäure neutralisiert, indem als Abszissen die Volumina in Litern genommen worden sind.

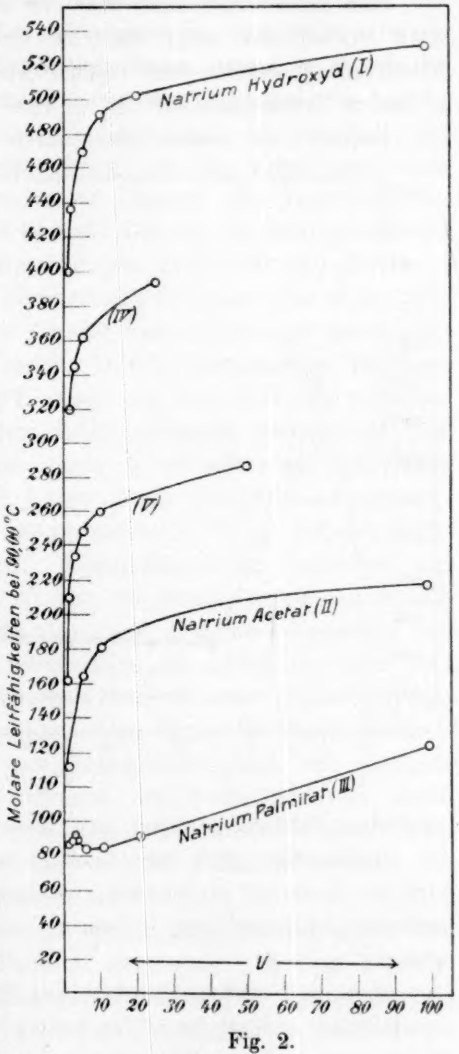


Fig. 2.

Die Kurven I und II für Natriumhydroxyd und -acetat sind normal, dagegen zeigt Kurve III für Natriumpalmitat ein scharfes Maximum der Leitfähigkeit in halbnormaler Lösung und ebenso ein Minimum zwischen $^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm. Dies ist deutlicher in Fig. 3, die die Leitfähigkeiten von Natriumpalmitatlösungen bis zu $^1/_{20}$-norm. gibt. Die maximale Leitfähigkeit beträgt 89·47 und die minimale 82·37, also einen Unterschied von 8%, was 16 mal grösser als der mögliche experimentelle Fehler ist[1]).

Solche Leitfähigkeitskurven kommen mehrfach in nichtwässerigen Lösungen vor[2]), und sie haben bis jetzt keine genaue befriedigende Erklärung gefunden. Auch für den vorliegenden Fall, der einzige in wässerigen Lösungen[3]), kann man eine ausreichende Hypothese finden, aber es wäre voreilig, zu viel Wert auf die Erklärung zu legen. Die

[1]) Es scheint eben möglich, dass wegen des Einflusses von etwaigen eingeschlossenen Blasen in der überaus zähen anderthalb normalen Lösung die Leitfähigkeit dieser Lösung diejenige der normalen Lösung in Wirklichkeit übertreffen könnte.

[2]) Franklin und Gibbs, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 1389 (1907); Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 272 (1909); G. W. Lewis und P. Wheeler, ebenda **56**, 179 (1906) usw.

[3]) Vgl. aber W. H. Sloan, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 946 (1910).

andern in Angriff genommenen Untersuchungsmethoden sollten uns hier quantitativen Aufschluss liefern. Z. B. könnte man folgende plausible Erklärung aufstellen.

Man kann sicher sein, dass die sehr verdünnten Palmitatlösungen stark hydrolysiert sind; denn sie sind nicht einmal homogen. Der Niederschlag besteht nach unsern Analysen aus einem Zwischending zwischen Natriumpalmitat und saurem Natriumpalmitat, d. h. entweder ein Gemisch von diesem oder saurem Natriumpalmitat mit von ihm

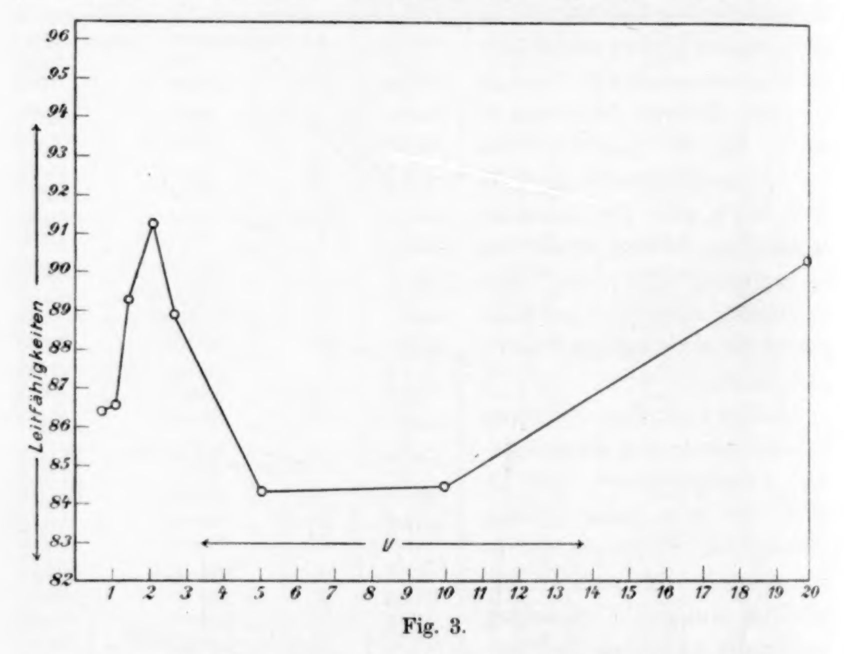


Fig. 3.

sorbierten Natriumhydroxyd, bzw. Palmitat. In 0·01-norm. Lösung ist der Niederschlag grob und flockig; mit Zunahme der Konzentration wird sie kolloidal suspendiert, so dass eine 0·2-norm. Lösung etwas opaleszent, während eine 0·5-norm. Lösung schon vollkommen klar erscheint.

Aber die Sorptionsfähigkeit des Kolloids wird sich mit dem Dispersitätsgrad ändern, und das saure Natriumpalmitat wird auf diese Weise weniger Natriumhydroxyd aufnehmen können[1]). Daneben läuft auch der chemische Prozess des Verbrauchs des Natriumhydroxydes, um Natriumpalmitat zu bilden; und dieses wird gerade in den stärksten

[1]) „Vgl. z. B. K. Estrupp, Kolloid. Zeitschr. 7, 299 (1910). Einige Adsorptionsversuche mit variierendem Dispersitätsgrad des Adsorbens".

Lösungen am grössten sein. Also kann sehr wohl das Gesamtresultat sein, dass die molare Leitfähigkeit zuerst durch ein Minimum und dann durch ein Maximum geht, wie es experimentell der Fall ist. Vielleicht aber haben wir hier ein System, das in dieselbe Kategorie gehört, wie jene anomalen nichtwässerigen Lösungen; und in dem Falle wird die Möglichkeit einer allgemeinen Erklärung dieser Anomalien durch die Tatsache begünstigt, dass wir es hier mit einer wässerigen Lösung zu tun haben.

Die Hauptfrage dieser Untersuchung war die Frage nach dem Zustand von Natriumpalmitat in starker Lösung. Die Leitfähigkeiten beweisen zur Genüge, dass eine normale Lösung von Natriumpalmitat kein einfaches Hydrosol ist; vielmehr, dass auch sehr viel Elektrolyt vorhanden ist. Die Natur des vorhandenen Elektrolyts ist nicht ohne weiteres aufzuklären; denn sicher ist viel Natriumhydroxyd vorhanden, wie auch folgende Überlegung zeigt: Durch Extrapolation der Leitfähigkeiten für Natriumhydroxyd etwa mit der Kohlrauschschen Formel bekommt man eine molare Leitfähigkeit im Betrage von 352. Aus Tabelle 7 ersieht man, dass dieser Wert genau auf die Hälfte sinkt, wenn man die Hälfte der Lauge durch Palmitinsäure neutralisiert, d. h. eine Lösung bereitet, die normal ist in bezug auf das Hydroxyd wie auch auf das Palmitat. Allein hätten das Hydroxyd und das Palmitat die Leitfähigkeiten 222, bzw. 85 gehabt; zusammen beträgt ihre Leitfähigkeit 176. Hier liegt also keine einfache gegenseitige Beeinflussung der elektrolytischen Dissociation vor; denn sie hätte eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit des Gemisches gegen diejenige der Einzellösungen zur Folge gehabt. Im Gegenteil bringt das beigemischte Palmitat gar nichts zur Gesamtleitfähigkeit bei; vielmehr muss man auf einen grossen Verbrauch des Hydroxyds von seiten des Palmitats schliessen. Also ohne dass jetzt weiter auf diese Daten eingegangen wird[1]), kann man wissen, dass die Seifen in stärkster Lösung noch immer wesentlich hydrolysiert sind.

Die Hydrolyse schliesst aber das gleichzeitige Vorhandensein von kolloidalem, bzw. dissociiertem Palmitat nicht aus. Es liegt keinerlei Grund vor, anzunehmen, dass Natriumpalmitat an und für sich ein Kolloid sein kann. Gleichfalls ist eine kolloidale Beschaffenheit nicht ausgeschlossen, wenn man zugibt, dass das Kolloid gleichzeitig reichlich elektrolytisch dissociiert sein kann[2]), was aber schwerlich annehmbar

[1]) Den etwaigen mechanischen Effekt des beigemischten Kolloids auf die Leitfähigkeit hat man hier vernachlässigt.

[2]) Dies wird von den früher besprochenen Leitfähigkeiten verlangt.

ist. Einstweilen wollen wir, bis irgendwelche positive Gründe für die Annahme einer kolloidalen Natur des Natriumpalmitats vorliegen, das normale Natriumpalmitat als Elektrolyt betrachten. Das saure Natriumpalmitat scheint das eigentliche Kolloid zu sein, und mit dieser Auffassung der Seifenlösungen scheinen alle Tatsachen im Einklang zu sein; insbesondere wenn man dem sauren Natriumpalmitat eine grosse Sorptionsfähigkeit zuschreibt. In der Tat verhält sich das saure Natriumpalmitat wie ein typisches Kolloid, indem es von sehr verdünnter Natronlauge nicht beeinflusst, von stärkerer Lauge kolloidal aufgelöst und von noch stärkerer Lauge (anderthalb normaler aufwärts) quantitativ ausgefällt[1]) wird.

Noch ein Hauptinteresse in diesem Untersuchungsgegenstand sei erwähnt; nämlich der Übergang zwischen Kolloid und Elektrolyt. In den vorliegenden Daten findet man keinen Grund, anzunehmen, dass saures Natriumpalmitat, oder Natriumpalmitat mit der Verdünnung, oder mit der Temperatur durch einen solchen Übergang geht[2]). Den Übergang, der in der homologen Reihe irgendwo eintritt[3]), wollen wir in einer spätern Mitteilung erörtern.

Das hier behandelte Thema hat nahe Beziehungen zu den wichtigen Untersuchungen von Biltz und seinen Mitarbeitern[4]), „über den osmotischen Druck der Kolloide". Unsere Resultate stehen nicht im Einklang mit denen von Moor und Parker[5]) über die Dialyse der Seifen, da sie keine Dialyse weder von Seife noch von Alkali durch Pergamentpapier fanden. Auch diese Beziehungen wollen wir erst bei späterer Gelegenheit besprechen.

Zusammenfassung.

1. Man hat die Leitfähigkeiten des Natriumpalmitats in wässerigen Lösungen zwischen 0·01- und 1·5- (und 2·0)-norm. bei 90° möglichst genau gemessen und gefunden, dass sie unabhängig von der Zeit sind.

2. Die gefundenen Leitfähigkeiten sind hoch; etwa halb so gross wie bei Natriumacetat. Also sind die normalen Seifen auch in stärkster Lösung (bis 56%) entgegen der üblichen Meinung keine einfachen

---

[1]) S. 195 und Fussnote 2 S. 195.

[2]) Vgl. z. B. Kraffts, loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 357 (1909); **73**, 481 (1910), woselbst auch F. G. Donnan, ebenda **31**, 42 (1899); Donnan und Potts, Kolloid. Zeitschr. 7, 208 (1910).

[4]) Vgl. A. Mayer, S. Schäffer, E. F. Terroine, Compt. rend. **146**, 444 (1908).

[5]) Am. Journ. Physiology **7**, 261 (1902); aber vgl. E. Rotondi, Atti d. R. Accad. Torino **19**, 146 (1883).

Kolloide, sondern Gemische von dem kolloidalen sauren Natriumpalmitat mit Natronlauge usw.

3. Es wurde experimentell gefunden und wird betont, dass man es hier mit einem vollständigen reversiblen Gleichgewicht zu tun hat, und zwar zwischen Elektrolyt, Hydrosol und Koagulum.

4. Die Löslichkeit von Palmitinsäure und von saurem Natriumpalmitat wurde untersucht.

5. Es wurde gezeigt, dass wegen des Einflusses von der in der zähen Seife eingeschlossenen, bzw. sorbierten Luft die Siedepunkt- und Dampfdruckmethoden in ihrer gewöhnlichen Ausführung ganz entstellte Resultate liefern.

6. Konzentrierte Natronlauge salzt das Palmitat bis auf Spuren aus unter Erhöhung der Alkalinität dieser Mutterlauge; danach besteht wohl das Ausgesalzene wesentlich aus saurem Natriumpalmitat mit je nach der Konzentration der freien Lauge wechselnden Mengen von Natriumpalmitat, bzw. sorbiertem Natriumhydroxyd.

7. Die Leitfähigkeitskurve des Natriumpalmitats mit der Verdünnung zeigt ein höchst auffallendes Benehmen, das man sonst nur in einigen nichtwässerigen Lösungen beobachtet hat. Die molare Leitfähigkeit besitzt ein ausgesprochenes Maximum bei $^1/_2$-norm. und ein ebenso ausgesprochenes Minimum zwischen $^1/_5$- und $^1/_{10}$-norm.

8. Die Leitfähigkeit von verschiedenen Gemischen von Natriumpalmitat mit Natronlauge wurde systematisch untersucht. Es wird gefolgert, dass Natriumpalmitat auch in normaler Lösung wesentlich hydrolysiert ist.

University of Bristol, November 1910.

Anhang:
Dichtigkeitsmessungen der Seifenlösungen.

Von

E. C. V. Cornish.

(Eingegangen am 21. 12. 10.)

Es scheinen keine Dichtigkeitsangaben über die Lösungen der höhern Fettsäuren vorzuliegen. Die jetzigen Messungen sind unerwartet interessant, indem sie zeigen, dass die Seifenlösungen leichter sind als ein gleiches Volumen Wasser. Z. B. ist das Volumen einer gewichtsnormalen Natriumstearatlösung um 31 % grösser als dasjenige einer Natriumacetatlösung, die denselben Wassergehalt hat.

Seifenlösungen mittlerer Konzentration waren zu zähflüssig, selbst bei 90·0°, als dass man sie durch Öffnungen von weniger als 3 mm innerm Durchmesser einführen konnte, und die konzentriertesten Lösungen konnte man nicht messen. Das benutzte Pyknometer war ein U-Rohr von 3 mm innerm Durchmesser, bei dem der untere Teil des einen Schenkels ein zylindrisches Gefäss von 6 ccm Inhalt bildete. Auf jedem Schenkel wurde mittels eines lose angepassten Gummipfropfens ein Glasrohr montiert, das dem doppelten Zweck diente, zugleich das ganze Pyknometer unter dem Wasserniveau in dem Thermostat zu halten, wie auch als abgeschlossenes Reservoir für die einzuführenden Lösungen. Durch Ansaugen konnte man das Pyknometer füllen und, nachdem Temperaturgleichgewicht erreicht war, die Reservoire hinunterschieben, und auf diese Weise wurde das Pyknometer genau bei 90·00° gefüllt.

Folgende Tabelle enthält die Resultate, die meist auf drei Dezimalstellen genau sind. Die Konzentrationen der Lösungen sind in Gewichtsnormalitäten angegeben; die dritte Spalte bringt die Anzahl Einzelmessungen.

Lösung	Gewichts-normalität	Anzahl der Bestimmungen	Dichte 90°/4°
Wasser	—	2	0·9653
Natriumhydoxyd	2·0-norm.	2	1·0437
Natriumacetat	1·0 „	3	1·0020

Lösung	Gewichts-normalität	Anzahl der Bestimmungen	Dichte 90°/4°
Natriumpalmitat	1·0 - norm.	3	0·9625
	0·5 „	3	0·9638
	0·35 „	4	0·9624
	0·2 „	3	0·9658
	0·1 „	3	0·9654
	0·05 „	5	0·9655
	0·01 „	2	0·9655
Natriumstearat	0·5 „	4	0·9599
	0·2 „	2	0·9631
	0·1 „	3	0·9629
	0·05 „	2	0·9621
	0·01 „	2	0·9639
Natriumpalmitat mit einem Äquivalent Überschuss von Natriumhydroxyd	1·0 *NNa*	1	0·9796
	0·1 „	2	0·9654
	0·02 „	3	0·9646
Natriumpalmitat mit drei Äquivalenten Überschuss von Natriumhydroxyd	0·8 „	1	0·9883
	0·4 „	2	0·97935
	0·2 „	2	0·9698

Zum Schluss möchte ich Dr. James W. Mc Bain für die Anregung zu diesen Messungen danken.

Chemisches Laboratorium der Universität Bristol.

Beiträge zur Kenntnis der Natur der dispersen Systeme.

Von

P. P. von Weimarn.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 12. 10.)

§ 1. Von den drei Typen der dispersen Systeme.

In dieser Abhandlung werden nur betrachtet die dispersen Systeme:

a. Flüssigkeit + fester Körper,

b. Flüssigkeit + Flüssigkeit,

wobei ich mich, in Anbetracht der Gleichheit der Charakteristik der drei Typen, in welche die Klassen **a** und **b** zerfallen, darauf beschränke, ausführlicher nur die Typen der Klasse **a** zu besprechen. Dabei muss ich bemerken, dass die Einteilung der dispersen Systeme in drei Typen nicht nur für die Klassen **a** und **b** am Platz ist, sondern auch für alle andern Klassen der Wo. Ostwaldschen Systematik.

Der erste Typus wird charakterisiert durch die progressive Verringerung des Dispersitätsgrades der dispersen Phasen.

Dieser Typus wird für Klasse **a** mit Hilfe entsprechender Richtungen des Kristallisationsprozesses realisiert, für Klasse **b** durch die verschiedenartigen Entmischungsprozesse der Flüssigkeiten.

Dementsprechend kann man die allgemeinen Methoden der Bildung disperser Systeme genannter Typen nennen: Kristallisationsmethode und Entmischungsmethode.

Vom Standpunkt der Lehre der Oberflächenenergien charakterisiert sich der erste Typus durch das Vorhandensein der Oberflächenenergie „erster Art“ (Wo. Ostwald[1]) und durch die langsame Umwandlung derselben in andere Energieformen, hauptsächlich in Wärme.

Die dispersen Systeme dieses Typus stellen durchaus nicht im Gleichgewicht befindliche Systeme dar; ihre charakteristische Besonderheit besteht gerade in einer Veränderlichkeit mit der

[1]) Grundriss der Kolloidchemie S. 127 (1909).

Zeit, die auf der progressiven Verringerung des Dispersitätsgrades beruht.

Wenn sich ein derartiger Prozess lange hinzieht, so erklärt sich das entweder durch die geringe Löslichkeit der dispersen Phase oder durch den geringen Diffusionskoeffizienten (gleichgültig, ob letzteres bedingt ist durch die grosse Zähigkeit des Dispersionsmittels oder durch das hohe Molekulargewicht des „wirklich" gelösten Teils des Körpers) oder durch das gleichzeitige Auftreten beider Gründe (d. h. geringe Löslichkeit und geringer Diffusionskoeffizient). Endlich kann die Verzögerung auch entstehen infolge geringer Schnelligkeit der chemischen Umsetzungen, die eine Lösung oder Kristallisation bedingen.

Daher kann hier auch gar keine Rede sein von einem Gleichgewicht zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel. Im Gegenteil, man kann nur von einer stark verzögerten Umkristallisation und einem entsprechenden Wachstum der Tropfen oder, allgemeiner, von stark verzögerter Umwandlung der Oberflächenenergie erster Art in andere Energieformen sprechen.

Der zweite Typus charakterisiert sich durch progressive Vergrösserung des Dispersitätsgrades der dispersen Phase.

Für Klasse **a** und **b** wird dieser Typus durch die Lösungsmethoden realisiert.

Vom Standpunkt der Lehre der Oberflächenenergien charakterisiert sich dieser Typus durch Vorhandensein von Oberflächenenergie „zweiter Art" (Wo. Ostwald[1]), welche nicht auf eine Verringerung, sondern auf eine Vergrösserung der Oberfläche hinwirkt.

Bei diesem Typus kann man ebenso wenig wie bei dem ersten von einem Gleichgewicht sprechen, da man es mit einem stark gehemmten Lösungsprozess zu tun hat, oder allgemeiner, mit einem stark gehemmten Anwachsen der Oberfläche. Wenn dieser Prozess bisweilen mit einer praktisch verschwindend geringen Schnelligkeit verläuft, so ist der Grund hier derselbe, wie der beim ersten Fall angeführte.

Im Falle grosser Beweglichkeit des Dispersionsmittels bei kleinem Molekulargewicht der Substanz der dispersen Phase und bei Abwesenheit langsamer chemischer Umsetzungen verlangen die beiden ersten Typen zu ihrem langen Bestehen, z. B. in Form kolloider Lösungen, eine geringe Löslichkeit der dispersen Phase im gewählten Dispersionsmittel.

Als Beispiele der Typen I und II der Klasse **a** können dienen die

---

[1]) Grundriss der Kolloidchemie S. 128 (1909).

kolloide Lösung von $BaSO_4$ in Alkohol[1]) bei geringer Konzentration der dispersen Phase (Typus I) und die kolloide Lösung von Tellur in Wasser, erhalten durch langsame Lösung des Niederschlages in Gegenwart von KOH und Luftsauerstoff (Typus II)[2]).

Die Typen I und II können teilweise zusammenfallen, und dies kommt in der Praxis nicht selten vor; diese und andere gemischte Typen sollen weiter unten besprochen werden.

Einer besondern Betrachtung wert sind solche Fälle der Typen I und II, in denen die Schnelligkeit des Wachstums oder der Lösung durch das Tempo der chemischen Prozesse, welche das Wachstum oder die Lösung hervorrufen, bestimmt wird.

Man muss stets im Auge behalten, dass man nur für disperse Systeme von äusserst hohem (nahe dem molekularen) Dispersitätsgrad die kinetische Erklärung von der Wahrscheinlichkeit des gegenseitigen Zusammenstosses der Teilchen annehmen kann, welche wir in der Kinetik gleichartiger Systeme benutzen[3]). Daher habe ich auch in meiner Kondensationstheorie[4]) den Prozess des Entstehens disperser Systeme in zwei Stadien geteilt. Nur beim ersten Stadium kann man die Anschauungen der Kinetik homogener Systeme anwenden, beim zweiten jedoch treten die Gesetze der Kinetik ungleichartiger (heterogener) Systeme in Kraft.

Da nun die Schnelligkeit der chemischen Reaktion ausgedrückt werden kann[5]) durch:

$$\text{Schnelligkeit der Reaktion} = \frac{\text{Chemische Kraft}}{\text{Chemischer Widerstand}},$$

gab ich [indem ich die einfachste[6]) Voraussetzung machte, dass die Kondensationskraft der absoluten Übersättigung direkt proportional[6]) ist, der Kondensationswiderstand aber direkt proportional[6]) der gewöhnlichen Löslichkeit], für die Schnelligkeit der Kondensation im ersten Momente folgenden Ausdruck:

$$W = K\,\frac{Q-L}{L}. \tag{1}$$

---

[1]) P. P. von Weimarn, „Zur Lehre von den Zuständen der Materie", Koll.-Zeitschr. **9**, 330 (1908).

[2]) P. P. von Weimarn, „Die Theorie der Herstellung und der Stabilität kolloider Lösungen", Koll.-Beihefte **1**, 401 u. folg. (1910).

[3]) Nernst. Theoret. Chemie, 6. Aufl. S. 672 (1909).

[4]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. **6**, 181 (1909).

[5]) Nernst, Theoret. Chemie S. 582 (1909).

[6]) Ich muss bemerken, dass ich die einfachste der möglichen Voraussetzungen gemacht habe. Eine der nächsten Aufgaben der Lehre von den dispersen Systemen wird es sein, die kompliziertern Funktionen für W zu finden.

Im zweiten Stadium wird, wenn man von den Zusammenstössen der dispersen Teilchen absehen kann, die Schnelligkeit ihres Wachstums durch die bekannte Formel der Kinetik ungleichartiger Systeme (siehe Nernst, loc. cit.) ausgedrückt:

$$V = \frac{D}{\delta} \cdot O(C - l), \tag{2}$$

wo l eine Funktion des Dispersitätsgrades ist.

Da es nicht schwer fällt, analoge Formeln (1) und (2) für die Lösungsmethoden der Bildung disperser Systeme aufzustellen, will ich hier davon absehen.

Wenn der Prozess der Kristallisation oder Entmischung von chemischen Umsetzungen im gleichartigen Mittel begleitet wird, welche mit sehr geringer Schnelligkeit verlaufen, z. B. nach dem Schema:

$$A.B = A + B,$$

wobei sich in Form einer dispersen Phase nur B ausscheidet, so können offenbar nur die sich in der Lösung bildenden Moleküle des Körpers B zu den dispersen Teilchen diffundieren und sich auf ihnen ablagern. Doch da sich laut Voraussetzung in der Einheit der Zeit nur sehr wenige von letztern bilden, so wird auch die Schnelligkeit des Wachstums der dispersen Teilchen gering sein.

In diesem Falle kann die Löslichkeit des Körpers B sehr gross sein, und doch können die dispersen Systeme lange Zeit hindurch existieren. Das kommt daher, weil für den Prozess des Wachstums nur die Konzentration (C_1) der Moleküle des Körpers B in der übersättigten Lösung wichtig ist und ihre Konzentration (l_1) in der gesättigten Lösung.

Da nun, laut Voraussetzung, C_1 und l_1 nur einen geringen Teil der Konzentration C und l bilden, welche die allgemeinen Konzentrationen des gelösten Körpers B darstellen, die die Schnelligkeit der Bildung von B aus AB regelt, so ist:

$$V_1 = \frac{D}{\delta} . O(C_1 - l_1)$$

offenbar kleiner als V.

In solchen Fällen empfängt man den Eindruck, dass die Löslichkeit und die Kristallisation durch die Formeln der Kinetik gleichartiger Systeme ausgedrückt werden können und nicht durch die Diffusion bedingt sind.

Diesen Eindruck erhält man, wie deutlich aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, deshalb, weil in der Lösung in keinem Moment eine genügend grosse Anzahl von fertigen Molekülen vorhanden ist, die auf dem Wege

der Diffusion übertreten könnte, es bildet sich nur eine geringere Anzahl von Molekülen. Dies ist eine Folge der chemischen Umsetzung der einen oder andern Ordnung, die mit grosser Langsamkeit vor sich geht. Hieraus ergibt sich, dass, wenn auch die beobachtete Löslichkeit des Körpers B gross ist, die Konzentration der Moleküle des Körpers B in der Lösung in jedem gegebenen Moment trotzdem klein bleibt. Auf diese Weise ergeben sich die Fälle von Kondensationen wenig löslicher Körper.

Beispiele für langandauernde Existenz disperser Systeme gut löslicher Körper beobachtete ich bei konzentrierten Lösungen von Rhodanmangan und grünem Chromalaun.

Im ersten Fall muss man annehmen, dass sich beim Kristallisieren innerhalb der Lösung eine langsame Umwandlung eines Hydrats in ein anderes (kristallisierendes) vollzieht; im zweiten Fall hat der Prozess einen kompliziertern Charakter, der von mir noch nicht aufgeklärt werden konnte. Weiter unten führe ich ein Beispiel an über die Kristallisation von $BaSO_4$ in starker H_2SO_4 bei hoher Temperatur:

$$\left(BaSO_4 . H_2SO_4 \rightleftarrows \frac{BaSO_4}{\downarrow} + H_2SO_4\right).$$

Der dritte Typus der Klassen **a** und **b** unterscheidet sich wesentlich von den beiden ersten und bietet ein besonderes Interesse, wenn auch nur deshalb, weil die Löslichkeit für die Haltbarkeit der Systeme keine wesentliche Bedeutung hat.

Das Auftreten der Systeme des dritten Typus findet statt nahe dem Punkt des Überganges des einphasigen Systems in ein zweiphasiges.

Als Beispiel für diesen Typus der Kasse **b** dienen die dispersen Systeme nahe dem kritischen Punkt[1]). Hier erscheinen infolge der Ungleichartigkeit der verschiedenen Punkte des Systems an einigen von ihnen Tropfen, an den andern verschwinden sie dagegen.

Es muss ein derartiges Temperaturintervall geben, in welchem diese gegenseitig entgegengesetzten Prozesse nicht die Kraft haben, die ganze disperse Phase weder in den wirklich gelösten Zustand zu bringen, noch auch in den grob dispersen. Hieraus ist es verständlich, dass mit Erhöhung der Temperatur die Opaleszenz eines solchen Systems sich verringern muss, und umgekehrt. Vom Standpunkt der Lehre von der Oberflächenenergie findet in diesen Systemen des dritten Typus ein unfruchtbarer Kampf der Oberflächenenergien beider Arten statt.

[1]) P. P. von Weimarn, „Zur Lehre von den Zuständen der Materie“, Koll.-Zeitschr. **7**, 236 (1908); „Die Theorie der Übergangserscheinungen zwischen kolloidalen und wahren Lösungen“, ebenda **8**, Heft 1 (1910).

Der dritte Typus der Klasse **a**, — auf die Notwenigkeit der Existenz eines solchen habe ich vor längerer Zeit hingewiesen[1] —, wurde bisher nicht beobachtet, und es ist begreiflich, warum.

Der Grund hierfür ist die Leichtigkeit der Bildung übersättigter Lösungen (Flüssigkeit + fester Körper).

In jedem Falle muss man das Auftreten des dritten Typus in dem Gebiet nahe der Sättigung oder in dem der schwach übersättigten Lösungen schwer löslicher Körper erwarten, weil in übersättigten Lösungen gut löslicher und nicht hoch molekularer Körper, infolge der Ungleichartigkeit des Systems, die kleinsten kristallinischen Teilchen lagern sehr rasch auf sich den Überschuss des gelösten Körpers ab. Dagegen sind die Beobachtungen im Gebiete nahe der Sättigung, sehr schwach übersättigter Lösungen von schwer löslichen Körpern durch eine andere Ursache erschwert, und zwar kann sich wegen der geringen absoluten Menge des Körpers in der Lösung das Auftreten des dritten Typus disperser Systeme nicht durch Opaleszenz der Lösung bemerkbar machen.

Für Körper hingegen, die hoch molekular und gut löslich sind, muss das Auftreten des dritten Typus disperser Systeme gut zu erkennen sein.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Tyndallsche Phänomen, welches konzentrierten Lösungen solcher Körper eigen ist, in manchen Fällen auf den obern Teil des Gebiets des dritten Typus disperser Systeme hinweist.

Endlich muss man das Zustandekommen des dritten Typus der Klasse **a** in solchen Übergangspunkten erwarten, in denen das Gebiet stabiler Übersättigung sehr gering ist. Man kann dieses z. B. für die bei sehr hohen Temperaturen liegenden Übergangspunkte erwarten.

Unter dieser Voraussetzung untersuche ich auch jetzt den Prozess der Kristallisation von $BaSO_4$ aus konzentrierter Schwefelsäure bei Temperaturen von ca. 150 bis 170°. Bei dieser Temperatur findet ein Dissociationsprozess statt:

$$BaSO_4 . H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + H_2SO_4.$$

Der dritte Typus disperser Systeme hat einen ebenso allgemeinen Charakter, wie der erste und zweite Typus, da bei jedem Auftreten oder Verschwinden einer Phase ein sichtbarer oder unsichtbarer Kampf vor sich gehen muss zwischen der lösenden und gelösten Substanz, ein Kampf, der infolge der beständigen Ungleichartigkeit aller real vorhandener Systeme entsteht.

[1] P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. **2**, 208 (1908); **8**, 30 (1910).

Die Aufgabe des Erforschers der Kolloide besteht nur darin, dass er einen solchen Kampf zu einem zum Beobachten und Erforschen geeigneten macht; sind doch die Typen I und II gleichfalls Begleiterscheinungen buchstäblich eines jeden Prozesses des Wachstums und der Lösung. Man hat indessen diesem unzweifelhaften Faktum so lange keine Beachtung geschenkt, bis man nicht gelernt hatte, die dispersen Systeme, die der Beachtung sich entzogen, durch Schaffung passender Bedingungen der Erkenntnis unserer Sinnesorgane zugänglich zu machen.

§ 2. **Von der Bildung von suspendiertem $BaSO_4$ bei hoher Temperatur in konzentrierter H_2SO_4 und von der Bildung von grossen Kristallen von $BaSO_4$.**

Zum bessern Verständnis des Folgenden haben wir unumgänglich Daten über das Gleichgewicht der Systeme $BaSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ nötig, und ich entnehme sie einer unlängst publizierten vorzüglichen Arbeit von E. Wolchonsky[1]).

Vor allem muss man die Löslichkeit von $BaSO_4$ in H_2SO_4 bei verschiedenen Konzentrationen kennen. Wolchonsky gibt folgende Tabelle hierher gehöriger Daten, welche den Mittelwert von vier gesonderten Bestimmungen darstellen:

H_2SO_4 in %	Die Löslichkeit von $BaSO_4$ in g in 1 Liter.
73·83	0·030
78·04	0·135
80·54	0·285
83·10	0·800
85·78	3·215
88·08	12·200
96·17	49·665
96·46	186·900

Der Punkt des gleichzeitigen Bestehens von $BaSO_4$ und $BaSO_4(H_2SO_4)_2 . H_2O$ bei **20°** liegt nahe bei 84·15% H_2SO_4.

Der Punkt des gleichzeitigen Bestehens von $BaSO_4(H_2SO_4)_2 . H_2O$ und $BaSO_4 . H_2SO_4$ befindet sich bei 20° nahe bei 93% H_2SO_4.

Das Bild des Einflusses der Temperatur auf das Gleichgewicht fester Phasen des Systems wird vollständig klar aus dem unten angeführten Diagramm (Fig. 1), das dem Artikel Wolchonskys entnommen ist[2]).

[1]) Journ. d. Russ. Chem. Ges. **41**, 1763—1778 (1900); **42**, 1180—1194 (1910).

[2]) Ich benutze die Gelegenheit, um eine Korrektur in der Arbeit von Rohland [Zeitschr. f. anorg. Chemie **66**, 206—208 (1910)] anzubringen, laut welcher man bei Zim-

Zur vollen Orientierung über das betrachtete System fehlen Daten über die Löslichkeit von $BaSO_4$ in konzentrierten Lösungen von H_2SO bei hohen Temperaturen; man muss sich daher mit der von Schultz[1]) mitgeteilten Beobachtung begnügen, dass die Löslichkeit von $BaSO_4$ beim Siedepunkt der konzentrierten H_2SO_4 geringer ist als bei 100°.

Wir wollen nochmals die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass sich aus konzentrierter H_2SO_4 bei hohen mertemperatur eine Gallerte von saurem schwefelsauren Baryum erhält. Ich habe die Versuche von Rohland mehrmals wiederholt mit Lösungen, welche in 100 ccm H_2SO_4 von 1·84 spez. Gew. 1, 2, 5, 10, 12 und 14 g $BaSO_4$ enthielten. Nur für Lösungen mit einem Gehalt von mehr als 5 g gelang es mir, die Erscheinung der Bildung einer „gelblichen Gelatine“ zu reproduzieren (sie ist trübe und hat keine Ähnlichkeit mit der durchsichtigen Gallerte von Gelatine); dabei beweisen detaillierte mikroskopische Untersuchungen, dass diese Gelatine in der Hauptsache aus langen, äusserst dünnen, unter sich verwirrten Kristallnadeln besteht; diese Nadeln gehören dem „asbestartigen“ sauren Salz von Berzelius an, dessen Zusammensetzung nach Wolchonsky: $BaSO_4(H_2SO_4)_2 . H_2O$ ist.

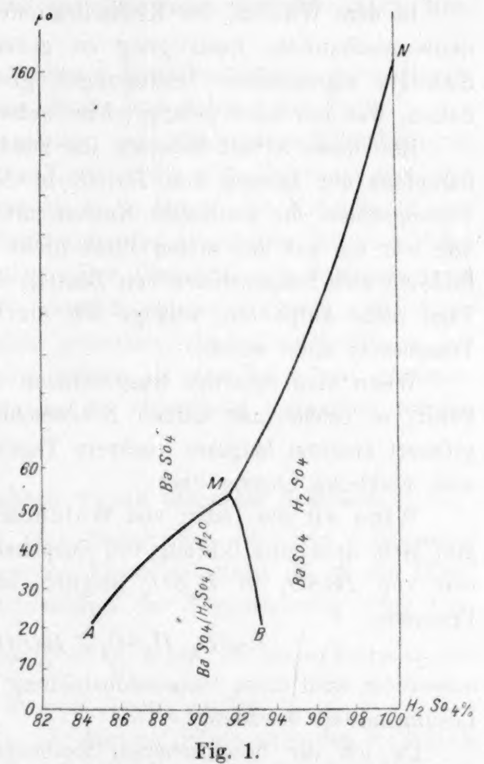


Fig. 1.

Die Bildung „gelblicher Gelatine“ geht beim Abgiessen der Mutterlauge von den Kristallen vor sich, infolge der schnellen Mischung der obern und untern Schichten der Lösung. Da die oberste Schicht sich bei der Kristallisation mit Wasser anreichert, die unterste dagegen fast unverändert bleibt, so findet beim Mischen beider eine reichliche Ausscheidung asbestartiger, äusserst dünner und verwirrter Kristalle des sauren Salzes statt, welche sich mit einem derartig zähen Lösungsmittel, wie H_2SO_4, vollsaugen.

Das Auftreten dieser Pseudogallerte erfolgt umso rascher, je mehr $BaSO_4$ in der ursprünglichen Lösung war. Die „goldgelbe“ Farbe der Lösung und der Pseudogallerte sind durch Verkohlung der organischen Verunreinigungen durch H_4SO_4 bedingt: bei reinem $BaSO_4$ erhält man eine farblose Lösung und eine trübe, milchigweisse Pseudogallerte.

[1]) Pogg. Ann. **133, 146** (1868).

Temperaturen nicht das saure Salz, sondern $BaSO_4$ selbst ausscheidet; letztere Tatsache stellte Schultz fest.

In dem Wunsch, der Kristallisationstheorie disperser Systeme eine neue anschauliche Bestätigung zu geben, wollte ich unter den von Schultz angegebenen Bedingungen grosse Kristalle von $BaSO_4$ erhalten, was mir auch gelang (siehe unten).

Bei dieser Arbeit bedeckte ich zunächst, um den Prozess des Verdampfens der Lösung von $BaSO_4$ in H_2SO_4 (v. spez. Gew. 1·84) zu verlangsamen, die konischen Kolben mit Uhrgläsern. Das Resultat davon war ein auf den ersten Blick nicht verständliches: in den Kolben bildeten sich Suspensionen von $BaSO_4$, welche sich im Laufe mehrerer Tage nicht aufhellten, solange ich die Kolben nicht öffnete und die Temperatur nicht erhöhte.

Wenn man derartige Suspensionen bis zur Zimmertemperatur abkühlt, so erhält man keinen Niederschlag, aber die Suspension vergrössert äusserst langsam (mehrere Tage) ihre Dispersität und geht in eine wirkliche Lösung über.

Wenn wir die Daten von Wolchonsky im Auge behalten, so ergibt sich, dass eine Bildung von Suspensionen bei bedeutender Löslichkeit von $BaSO_4$ in H_2SO_4 möglich ist dank der Langsamkeit des Prozesses:

$$BaSO_4 . H_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + H_2SO_4;$$

ausserdem wird diese Suspensionsbildung auch durch die Zähigkeit des Lösungsmittels begünstigt.

Da ich die beschriebenen Beobachtungen bei der Aufgabe der Kristallisation des $BaSO_4$ ganz zufällig machte, so habe ich weder die Konzentration, noch die Temperatur, bei welcher die beständigen Suspensionen von $BaSO_4$ in heisser H_2SO_4 erschienen, angemerkt. Ich bin daher gezwungen, mich auf das Faktum der Bildung von Suspensionen zu beschränken, indem ich annehme, dass diese Tatsache an und für sich interessant ist. Die systematische Untersuchung dieser interessanten Erscheinung wird von mir seinerzeit im Zusammenhang mit der Aufsuchung der Bedingungen für die Bildung des dispersen Systems $BaSO_4$, Typus III, ausgeführt und publiziert werden.

Zum Schluss dieses Paragraphen möchte ich einige Worte über die Bildung von grossen Kristallen von $BaSO_4$ sagen, obgleich das, streng genommen, nicht direkt zu dem Thema dieser Abhandlung in Beziehung steht.

Wenn man langsam, im Verlauf von einer oder zwei Wochen, eine 2- bis 10%ige Lösung von $BaSO_4$ in konzentrierter H_2SO_4 bei einer

Temperatur von 240° abdampft, so bilden sich makroskopische Kristalle von $BaSO_4$ vom spez. Gew. 4·48, deren kristallinische Form ganz gleich ist derjenigen der in der Natur vorkommenden Kristalle (nach Messungen von E. von Fedorow).

Die grössten der von mir erhaltenen Kristalle hatten folgende Masse: 1·5 bis 2 cm Länge, 5 bis 6 mm Breite und 2 bis 3 mm Dicke.

Für kristallographische Messungen sind die grossen Kristalle nicht geeignet, da ihre Oberfläche keine Lichtreflexe gibt, überhaupt erscheint ihre Oberfläche um so weniger glatt, je länger die Kristalle in der heissen H_2SO_4 liegen. Das Zerfressen der Oberfläche ist eine Folge der ungleichmässigen Erwärmung. Der Charakter des Zerfressenseins der Oberfläche dieser Kristalle gewährt einiges Interesse. Mit Hilfe des Mikroskops kann man leicht erkennen, dass die Oberfläche mit spiralförmigen Linien bedeckt ist, welche als eine Folge von gewissermassen wirbelnden Bewegungen an der Oberfläche angesehen werden können.

§ 3. Von den gemischten Typen disperser Systeme.

Wenn wir beispielsweise eine Suspension oder ein Suspensoid haben, und die Masse der dispersen Phase derselben M ist, die Oberfläche S, so können wir entsprechend der Vergrösserung oder Verkleinerung des Dispersitätsgrades $D = \frac{S}{M}$ sagen, ob das zu betrachtende System zum ersten oder zum zweiten Typus gehört.

Wenn wir übereinkommen, als disperse Phase auch den wirklich gelösten (molekular-dispersen) Teil der Substanz mit einzubeziehen, unabhängig davon, ob die Moleküle dieses Körpers als solche in Lösung bleiben oder sich in Ionen spalten oder endlich sich mit dem Lösungsmittel vereinigen oder mit dem in denselben enthaltenen Körpern komplizierte Moleküle bilden, so macht die Bestimmung der Zugehörigkeit des gegebenen dispersen Systems zu dem einen oder andern Typus gar keine Schwierigkeit.

Wenn wir während der Beobachtung mit der Zeit die Reihe[1]) erhalten:

$$\frac{St_0}{M} > \frac{St_1}{M} > \frac{St_2}{M} > \cdots > \frac{St_n}{M},$$

so haben wir den ersten Typus, ist aber:

---

[1]) Eine beliebige Kristallisation aus der Lösung ordnet sich dieser Regel unter, da dabei immer eine gewisse Menge des Körpers, die sich anfänglich in molekularer Zerteilung befand, mit der Zeit ihren Dispersitätsgrad verringert.

$$\frac{St_0}{M} < \frac{St_1}{M} < \frac{St_2}{M} < \cdots < \frac{St_n}{M},$$

so haben wir den zweiten Typus[1]) vor uns.

Wenn wir nun den Typus III haben, im Gebiet des Übergangspunktes oder im Gebiet des kritischen Punktes, so muss die Anzahl der dispersen Teilchen, welche an einigen Stellen der dispersen Phase verschwinden, streng kompensiert werden durch eine Anzahl disperser Teilchen, die an einer andern Stelle erscheinen.

Die gesamte Masse der dispersen Phase und ihr Dispersitätsgrad sind in Anbetracht des kompensierenden Charakters des beobachteten schwankenden Gleichgewichts in jedem gegebenen Moment konstant, und daher haben wir:

$$\frac{St_0}{M} = \frac{St_1}{M} = \frac{St_2}{M} = \ldots = \frac{St_n}{M}.$$

In einiger Entfernung von dem Gebiet eines solchen nach oben oder nach unten schwankenden Gleichgewichts haben wir Systeme gemischter Typen: unterhalb dieses Punktes — III + I, oberhalb — III + II.

Analog wie Typus III mit I und II zusammenfallen kann, so verbinden sich oft auch Typus I und II.

Wenn man z. B. die oben erwähnte Darstellungsreaktion von *Te* (siehe oben) in Wasser verwirklicht, und zwar bei einer Konzentration, die einigermassen grösser ist als diejenige, bei welcher eine vollständige Lösung der dispersen Phase eintreten kann, so wird sich ein Teil derselben mit der Zeit als Niederschlag ausscheiden.

Einen derartigen gemischten Typus bezeichnen wir mit dem Symbol I + II.

Stellen wir nun alle diese Typen in Form eines Schemas zusammen (vgl. Fig. 2, S. 223).

Ein ganz ebensolches Schema kann man für Klasse **b** (Flüssigkeit + Flüssigkeit) konstruieren.

§ 4. **Der dritte Typus der dispersen Systeme umfasst den „wirklichen" Lösungszustand.**

Der erste, zweite und gemischte Typus sind, wie das aus §§ 1 bis 3 hervorgeht, Systeme, die ihrem Wesen nach sich nicht im Gleichgewicht befinden.

---

[1]) Eine beliebige Lösung von Kristallen gehorcht dieser Regel; wenn die Kristalle bei der Lösung nicht bis zur molekularen Grösse sich verkleinern, sondern grössere Molekülkomplexe geben, welche sich weiter (§ 4) mit der Zeit

Der dritte Typus dagegen charakterisiert sich durch das allgemeine Kennzeichen des Gleichgewichtszustandes, da, wie allgemein bekannt, der Gleichgewichtszustand darin besteht, dass die Umwandlung in einer Richtung in jedem Moment von einer Umwandlung in der entgegengesetzten Richtung kompensiert wird.

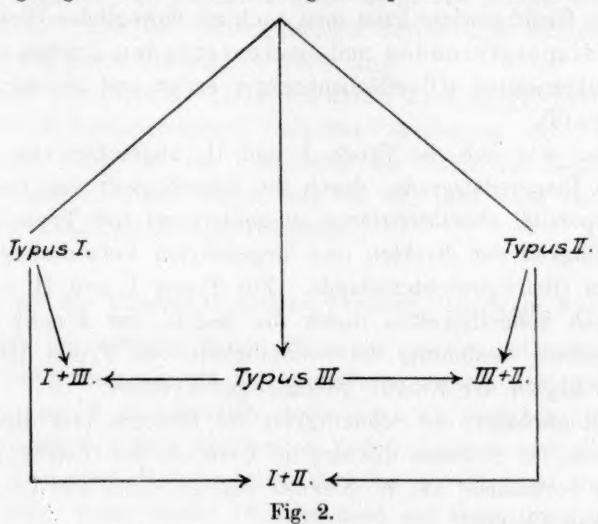


Fig. 2.

Ein derartiger Charakter des Gleichgewichts ist natürlich auch allen wirklichen Lösungen eigen: das Gleichgewicht zwischen dem elektrolytisch dissociierten und dem nichtdissociierten Teil, zwischen den verschiedenen Verbindungen in der Lösung usw. hat ein und denselben kinetischen Charakter. Folglich haben wir für die wirklichen Lösungen, wo in jedem gegebenen Moment der allgemeine Dispersitätsgrad derselbe ist:

$$\frac{St_0}{M} = \frac{St_1}{M} = \frac{St_2}{M} = \cdots = \frac{St_n}{M}.$$

Dabei ist es ganz gleichgültig, ob wir die einzelnen Teilchen sehen oder nicht: das hängt ja ausschliesslich von unsern Untersuchungsmitteln ab.

Der ganzen Natur der kinetischen gegenseitigen Einwirkung nach lässt sich jedoch nicht erwarten, dass das erwähnte Gleichgewicht bei grossen Teilchen eintritt, da das ein gleichzeitiges Zusammentreffen

nicht verändern (hier muss man im Auge behalten, dass die Veränderungen äusserst langsam vor sich gehen können), dann haben wir eine associierte wirkliche Lösung (Solutoid).

einer grossen Anzahl von Molekülen bedingen würde, was unwahrscheinlich[1]) ist.

Die wirklichen Lösungen sind folglich disperse Systeme, die sich im Zustande eines dauernden (kinetischen)[2]) Gleichgewichts befinden.

Dieses Gleichgewicht kann man auch als bewegliches Gleichgewicht zwischen dispergierenden und aggregierenden Kräften oder Energien charakterisieren (Oberflächenenergie erster und zweiter Art nach Wo. Ostwald).

Ebenso wie sich die Typen I und II, abgesehen von ihrem anfänglichen Dispersitätsgrade, durch die Schnelligkeit der Veränderung dieser Dispersität charakterisieren, charakterisiert sich Typus III durch die Schnelligkeit der direkten und umgekehrten Veränderung der Dispersität im Gleichgewichtszustande. Für Typus I und II werden die angegebenen Schnelligkeiten durch die Regeln der Kinetik ungleichartiger Systeme bestimmt, die Schnelligkeit von Typus III dagegen durch die Regeln der Kinetik gleichartiger Systeme.

Die Möglichkeit, die Schnelligkeit der Reaktion (der direkten und umgekehrten) für Systeme, die sich im Zustande des Gleichgewichts befinden, zu bestimmen, hat W. Nernst gezeigt (siehe sein Lehrbuch der theoretischen Chemie).

Aus dem Gesagten geht hervor, dass sich ein disperses System nicht nur durch den Aggregatzustand der dispersen Phase und ihre Dispersitätsgrade charakterisiert, sondern durch die Schnelligkeit und Richtung der Veränderung der Dispersität. Wenn wir mit dem Zeichen — die Vergrösserung, mit dem Zeichen + die Verringerung des Dispersitätsgrades bezeichnen, so erhalten wir für das schwankende Gleichgewicht das Symbol $\pm$. Derartige Symbole kann man bequem in der Systematik disperser Systeme benutzen.

Wenn wir von der Schnelligkeit und Richtung der Veränderungen der Dispersität reden, so können wir offenbar auch von der Richtung und Grösse der dispergierenden (oder aggregierenden) Kraft sprechen. Darauf fussend, kann man jedes disperse System charakterisieren: 1. durch die Grösse und das Vorzeichen der dispergierenden

---

[1]) Man könnte theoretisch noch das Vorhandensein eines hochdispersen ungleichartigen Systems annehmen, in welchem auf der Oberfläche sämtlicher disperser Teilchen gleicher Grösse Gleichgewicht herrscht; ein solches System ist aber nicht real, es wäre in rein mechanischer Hinsicht unbeständig. [Vgl. W. Ostwald, Grundr. d. allg. Chemie, 4. Aufl., S. 545 (1909)].

[2]) Ein anderes existiert auch nicht.

(oder aggregierenden) Kraft, 2. durch den Dispersitätsgrad im gegebenen Moment, 3. durch den Aggregatzustand der dispersen Phase[1]).

Damit will ich die Besprechung der Natur der dispersen Systeme schliessen, obgleich von mir noch lange nicht alle Folgen und Folgerungen aus den auf den vorhergehenden Seiten kurz erörterten prinzipiellen Erwägungen erschöpft worden sind.

In einer Abhandlung: „Dispergation und Aggregation", die bald in den „Kolloidchemischen Beiheften" erscheinen wird, werde ich wiederum auf diese, für die Erkenntnis der Natur der dispersen Bildungen überaus wichtigen Fragen mit der für ihre volle Beleuchtung notwendigen Genauigkeit zurückkommen.

§ 5. Über die Unrealität einiger Theorien disperser Systeme.

Obgleich ich kritische Arbeit für meist negativ und unendlich viel weniger wichtig halte als die Neuerforschung dieser oder jener Naturerscheinung, so ist es bisweilen doch nicht zu umgehen, einen Teil seiner für positive Arbeit bestimmten Zeit zu opfern und sie zur undankbaren kritischen Untersuchung fremder Arbeiten zu verwenden. Das wird nötig, wenn falsche Theorien dank der Form ihrer Auslegung eine Gruppe von Personen hypnotisieren können. Dies kann insbesondere leicht vorkommen bei Arbeiten, die reichlich von mathematischer Methode Gebrauch machen.

Beginnend mit dem Jahre 1908 sind im Journal der Russischen Chemischen Gesellschaft, in der „Zeitschrift für physikalische Chemie" und in der „Zeitschrift für Chemie der Kolloide" eine ganze Reihe von Theorien publiziert worden, die sich auf die Lehre von den dispersen Systemen bezogen und der Feder von Pawlow entstammten. Ich habe mich sehr aufmerksam diesen Theorien gegenüber verhalten und kam zur Überzeugung ihrer vollkommenen Nichtrealität.

Die erste dieser Theorien betrifft die Frage der Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Dispersitätsgrade[2]). Diese Theorie ist eine Ver-

[1]) und 4. durch den Unreinigungsgrad der Oberflächen der dispersen Teilchen.

[2]) In ihrer ersten Redaktion [Journ. d. Russ. Chem. Ges. **40,** 1022 (1908)] enthielt sie einen groben Fehler, auf den ich seinerzeit im Journ. d. Russ. Chem. Ges. [**40, 1437** (1908)] hinwies [siehe gleichfalls Koll.-Zeitschr. **8,** Heft 2 (1911)]; diesen Fehler gab Pawlow auch zu [Journ. d. Russ. Chem. Ges. **41, 1783** (1909)]. Hier bespreche ich die Theorie, die Pawlow in der Zeitschr. f. physik. Chemie **65, 545** (1909) publizierte.

allgemeinerung der Theorie von Küster und von mir[1]). Pawlow[2]) schreibt: „Von mir wurde Küsters Gedanke durch den Hinweis darauf völlig umgestaltet, dass mehrere Kategorien von Körpern existieren, unter welchen bei den einen die Schmelztemperatur mit dem Abnehmen des Kornradius wächst, bei den andern fällt.“

Es ist nicht schwer, zu erkennen, dass die Verallgemeinerungen der Theorie von Küster und von mir, durch Pawlow, als nicht der Wirklichkeit entsprechend verworfen werden müssen.

Wenn wir zwei Grössen haben, so können wir natürlich ihre Wechselbeziehung ausdrücken durch:

$$1.\ A > B, \qquad 2.\ A < B, \qquad 3.\ A = B,$$

nicht immer haben aber alle diese drei Wechselbeziehungen ihren Platz in den Erscheinungen der Natur.

Indem ich den einzigen, von Küster und mir gezeigten realen Fall bei Seite lasse, bei dem die Schmelztemperatur sich verringert mit der Verkleinerung des Dispersitätsgrades des Korns, gehe ich zu den Verallgemeinerungen von Pawlow über.

Die erste Verallgemeinerung besteht darin, dass es Körper gibt, die sich umgekehrt verhalten, wie die oben angegebenen. Dafür ist es, nach Pawlow, unumgänglich, dass bei der Schmelztemperatur eines Kornes vom Radius r, der Dampfdruck auf der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit geringer sei, als auf der ebenen Oberfläche der festen Körper. Mit andern Worten, „der innere Druck“ ist bei einem festen Körper geringer, als „der innere Druck“ einer Flüssigkeit bei derselben Temperatur[3]).

Das kann nicht sein, wenn die allgemein angenommenen gegenseitigen Verhältnisse normal sind. Die Arbeit, die nötig ist, um ein Teilchen an die Oberfläche eines festen Körpers zu bringen, ist immer grösser als bei einer Flüssigkeit, wie aus den Wechselbeziehungen der Verdampfungswärmen hervorgeht[4]). Die Annahme, dass kleinere Körner bei höhern Temperaturen schmelzen, als grosse, widerspricht auch voll-

[1]) Die Literatur siehe in meiner Abhandlung in der Koll.-Zeitschr. 7, 205 (1910).

[2]) Koll.-Zeitschr. 7, 38 (1910).

[3]) Die Beziehungen des Dampfdrucks und der Oberflächenspannung zum innern Druck sind z. B. aus folgender Tabelle zu ersehen:

	K	a_0	a	bei der Siedetemperatur
Äther	1300—1430	1·971	1·562	35°
Alkohol	2100—2410	2·585	1·898	78
Wasser	10700	7·923	6·042	100

[4]) Wilhelm Ostwald, Grundriss. 4. Aufl. 91, 116 (1909).

kommen der kinetisch-molekularen Theorie, an die ich mich bei meiner Folgerung über den Einfluss des Dispersitätsgrades auf die Schmelztemperatur halte.

Der dritte Fall, in dem die Schmelztemperatur sich nicht mit dem Dispersitätsgrade ändert, oder die zweite Verallgemeinerung von Pawlow, widerspricht sowohl unsern Theorien, als auch der Wirklichkeit, damit ist auch Pawlow einverstanden.

Die zweite Theorie von Pawlow besteht in dem Anschluss der Lehre vom Polymorphismus an die dispersen Systeme.

Anfangs hatte Pawlow bei seinen Schlussfolgerungen es zugelassen, dass die Linien des Dampfdruckes verschiedener Körner, d. h. „der oberflächlichen Modifikationen" sich nicht bei den Endtemperaturen schneiden. Dann aber, in der Absicht, den flüssig-kristallinischen Zustand[1]) unter seine Theorie zu bringen, nahm er an, dass diese Kurven sich schneiden, und dass dabei Punkte der monotropen und enantiotropen Umwandlungen[2]) erhalten werden. Als Grund der Durchschneidung erwähnter Linien dient Pawlow die Ansicht von Gibbs, dass die Energie der Einheit der Oberfläche eine Funktion der Grösse des Körpers ist.

Da die Gestalt dieser Funktion uns unbekannt ist, und da die Eigenschaften der Körper sich nahe der molekularen Dispersität nach Gesetzen ändern, die uns genau nicht bekannt sind, so kann man beliebige Voraussetzungen machen, z. B. kann man annehmen, dass enantiotropische Durchschneidungen in den Grenzen realer Temperaturen nicht vorkommen; letztere Annahme hat den Vorzug, da sie vollständig unschädlich ist im Sinne einer Störung der Realität.

Nach Pawlow zerfällt bei der enantiotropischen Umformung der „Oberflächenmodifikationen" der grosse Kristall in die „kleinsten von allen existenzfähigen kristallinischen Individuen", welche „ultramikroskopische" Kriställchen darstellen, oder Elemente einer unvollständigen Desaggregation des Kristalls, d. h. monomolekulare kristallinische

---

[1]) Vergleiche meine Abhandlungen: 1. „Der kristallinisch-flüssige Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie." Nachrichten des Berg-Instituts I L. 4 (1908), Kolloid.-Zeitschr. **3,** 166 (1908). 2. „Ultramikroskopische Untersuchungen flüssiger Kristalle". Koll.-Zeitschr. **4,** 59 (1909). 3. Übersättigung und Unterkühlung als die grundlegenden Ursachen des dispersen Zustandes der Materie." Koll.-Beihefte **1,** 331—375 (1909). Vgl. auch Pawlow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **42,** 1042 (1910) und Zeitschr. f. physik. Chemie **75,** 55 (1910).

[2]) Pawlow, Journ. d. Russ. Chem. Ges. **41,** 685 (1909). Zeitschr. f. physik. Chemie **68,** 316 (1909).

Schichten oder physikalische Strahlenvektoren des Kristalls oder deren Komplexe".

Ein derartiges System von Ultramikrokristallen setzt Pawlow dem im Gleichgewicht befindlichen flüssig-kristallinischen System gleich[1]).

Eine solche Gleichstellung ist falsch, da hochdisperse Systeme ihrem Wesen nach unbeständig sind unterhalb der Schmelztemperatur (der gewöhnlichen, d. h. für grosse Kristalle). Das Vorhandensein von Oberflächenenergie der ersten Art verlangt eine Verringerung des Dispersitätsgrades mit der Zeit; der Versuch zeigt, dass dieses Bestreben wirklich befriedigt wird durch alle in solchen Fällen zugänglichen Mittel, sowohl auf dem Wege der Umkristallisation, als auch auf dem Wege des unmittelbaren Zusammentreffens und Verwachsens hochdisperser fester Teilchen.

Wie ich früher in einer meiner Abhandlungen[2]) gezeigt habe, muss der Zerfall von grossen Kristallen in kleinere unter dem beständig dispergierenden Einfluss molekularer Bewegungen vor sich gehen bei sehr hohem Druck und hohen Temperaturen, doch hat das nichts Gemeinsames mit den enantiotropischen Umwandlungen von Pawlow.

Da ich schon seit langer Zeit ein heizbares Ultramikroskop zur Verfügung habe, habe ich oft mit seiner Hilfe die Prozesse des Schmelzens fester Körper beobachtet.

Von Schlussfolgerungen aus diesen Beobachtungen habe ich zunächst folgende erhalten: 1. Flüssige Kristalle (z. B. Anisaldazin) sind optisch inhomogen [Koll.-Beihefte **1**, 367 (1910)]; 2. Beim Schmelzen harter Kristalle müssen sich, ebenso wie im Gebiet der überkälteten Flüssigkeiten disperse Systeme bilden von den in §§ 1—3 angegebenen Typen; darauf habe ich übrigens in meinen Arbeiten, beginnend vom Jahre 1907, hingewiesen [siehe z. B. Koll.-Zeitschr. **2—7**, (1907—1910)].

Jetzt gehe ich zur Kritik der letzten theoretischen Arbeit[3]) von Pawlow über, welche eine Verallgemeinerung für disperse Systeme der klassischen Phasenregel von Gibbs darstellt.

In dieser Arbeit ist derselbe Mangel, wie in den übrigen vorhanden, d. h. die Nichtübereinstimmung der Theorie mit der Wirklichkeit.

---

[1]) Hier könnte man vielleicht noch von einem „unbeständigen" flüssig-kristallinischen Zustande sprechen, worauf ich hingewiesen habe [Koll.-Beihefte **1**, 367 (1910)].

[2]) P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. **6**, 307 (1910); Journ. d. Russ. Physik. Ges. **42**, 56 (1910).

[3]) Journ. d. Russ. Chem. Ges. **42**, 1034 (1910); Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 48—74 (1910).

In Anbetracht dessen jedoch, dass diese Nichtübereinstimmung jedem Untersucher disperser Systeme in die Augen fällt, kann ich mich kurz fassen[1]).

Aus dem oben Gesagten (§§ 1, 2, 3) ist es klar, dass disperse Systeme vom Typus I und II, und ebenso die gemischten Typen, nicht im Gleichgewicht befindliche Systeme sind. Man kann daher keine Schlussfolgerungen machen, deren Ausgangspunkt auf der Annahme von eingetretenem Gleichgewicht beruht. Man kann nicht so verfahren, wie Pawlow das macht: „Es sei, dass wir im Gleichgewichtszustande ein einfaches kolloides System haben, das aus einem Dispersionsmedium und einer dispersen Phase besteht, d. h. Suspensoid, Emulsoid oder einfache Gallerte" (S. 1044, S. 58) usw., da vom Gleichgewicht hier überhaupt keine Rede sein kann.

Sogar grob-disperse Phasen, welche wir beständig um uns beobachten, stellen keine Systeme im Gleichgewicht dar, und das Faktum ihres langen Bestehens spricht nur für die Langsamkeit des Prozesses, keineswegs bestätigt es aber die Schlüsse aus der neuen Phasenregel von Pawlow (S. 1039, S. 53).

W. Ostwald (Grundzüge der anorganischen Chemie, 253) zeigte am Beispiel des Schwefels, dass im Laufe der Zeit grob-disperse Systeme ins Gleichgewicht kommen, indem sie ein massives Stück bilden. Ein ebensolcher Prozess ging in unserm Laboratorium mit Jod vor sich.

Vom Gleichgewicht kann man nur dann sprechen, wenn z. B. sich in einer Lösung ein einziger Kristall der gegebenen Dispersität befindet, und wenn diese Lösung isoliert ist von andern Lösungen, z. B. von Lösungen, in welchen sich nur je ein Kristall eines andern Dispersionsgrades befindet. Derartige isolierte Lösungen sind im Gleichgewicht im Sinne der Phasenregel nach Gibbs (ohne die Verallgemeinerungen von Pawlow), und um ihre Konzentration zu kennen, ist es nötig, quantitativ die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Dispersionsgrade zu kennen.

Die Phasenregel mit der Verallgemeinerung auf die realen dispersen Systeme anzuwenden und letztere als Systeme im Gleichgewicht zu behandeln, heisst ihre allercharakteristischste Eigenschaft, die Veränderlichkeit mit der Zeit übersehen. Es ist daher verständlich, dass die Folgerungen von Pawlow den Tatsachen nicht entsprechen.

Zur Erkenntnis der Natur der dispersen Systeme genügt vollständig die Kennntnis, dass die physiko-chemischen Eigenschaften

[1]) Vgl. W. Ostwald, Grundr. d. allg. Chemie „Mikrochemie", S. 544—547, 4. Aufl. (1910).

Funktionen der Dispersität sind und der Anwendung der Daten der Kinetik gleichartiger (bei sehr hohem Dispersitätsgrade) und hauptsächlich ungleichartiger Systeme.

Die Entwicklung der Kinetik ungleichartiger Systeme, im Zusammenhange mit den Erscheinungen der Oberflächenabsorption ist die an der Reihe befindliche Aufgabe der zeitgemässen Lehre von den dispersen Systemen. Man muss nie den Faktor Zeit bei der Beobachtung disperser Systeme vergessen oder ausschliessen. Ebenso muss man beachten, dass die Oberfläche eines Körpers nicht chemisch rein sein kann; disperse Phasen sind daher stets mehr oder weniger verunreinigt durch fremde Körper.

Indem ich mit kurzen Worten meine Meinung über die Theorien von Pawlow ausgesprochen habe, habe ich meiner unangenehmen Pflicht gegenüber derjenigen wissenschaftlichen Disziplin genügt, welcher ich mit Eifer diene; damit begnüge ich mich und werde auf weitere Erörterungen in dieser Frage nicht eingehen.

St. Petersburg, den 15./28. November 1910.
Laboratorium der physikalischen Chemie des Berg-Instituts
der Kaiserin Katharina II.

Eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Substanzen durch Dampfdruckmessungen[1].

Von

Alan W. C. Menzies[2].

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 10.)

Unter den gewöhnlichen Methoden zur Messung der Molekulargewichte gelöster Substanzen sind die kryoskopischen und ebullioskopischen die gebräuchlichsten. Keine Methode zur direkten Messung der Dampfdruckverminderung, durch gelöste Substanzen hervorgerufen, ist bisher in Gebrauch gekommen, und dies wohl wegen der experimentellen Schwierigkeiten in der genauen Messung durch statische Methoden sogar in komplizierten Apparaten, von kleinen Dampfdruckverminderungen. Der gegenwärtige Artikel befasst sich mit einem besondern Apparate und dessen Gebrauch, mittels welchem man im Laboratorium einfach, nach der statischen Methode, ohne Thermometer, Molekulargewichtsbestimmungen vornehmen kann, und zwar mit einer Genauigkeit, welche den Resultaten der ebullioskopischen Methode in nichts nachsteht[3].

Der Apparat.

Wie aus der Abbildung (Fig. 1) zu entnehmen ist, besteht der Apparat[4]) aus einem äussern Mantel, in welchem das Lösungsmittel durch

---

[1]) Vorgelesen in der American Chemical Society, 30. Dez. 1909.

[2]) Übersetzt von S. Gertken.

[3]) Für andere Arbeiten auf diesem Gebiete siehe Wüllner, Pogg. Ann. **108**, 529 (1858); **109**, 85 (1858); **110**, 564 (1860); Pauchon, Compt. rend. **89**, 752 (1879); Tammann, Wied. Ann. **24**, 523 (1885); Emden, Wied. Ann. **31**, 145 (1887); Raoult, Compt. rend. **103**, 1125 (1886); **104**, 976, 1430 (1887); **107**, 442 (1888); Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 353 (1888); Ann. Chim. Phys. [6] **15**, 375 (1888); Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 602 (1888); Will u. Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1084 (1889); Orndorff u. Carrell, Journ. Phys. Chem. **1**, 753 (1897); Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 532 (1889); Biddle, Am. Chem. Journ. **29**, 341 (1903); Krauskopf, Journ. Phys. Chem. **14**, 489 (1910) usw.

[4]) Der Apparat, genau nach meiner Vorschrift hergestellt, ist von Greiner und Friedrichs zu beziehen.

stetes Kochen am Siedepunkt gehalten wird, verbunden mit einem kleinen Rückflusskühler. Das innere „Versuchsrohr“, welches die zu prüfende Lösung enthält, besitzt ein Manometerröhrchen und ist mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel versehen. Die Dimensionen des äussern Mantels betragen 27 cm in der Länge bei 3·7 cm Durchmesser; die des innern Rohres 30 cm Länge bei 2·3 cm Durchmesser. Das oben seitwärts eingeschmolzene Verbindungsrohr zwischen dem äussern Mantel und dem Rückflusskühler, hat 1 cm lichte Weite, um unter allen Umständen gleichmässigen Druck innerhalb und ausserhalb des Apparates zu sichern. Ein 8 cm langer Gummischlauch, mit einer Schraubenklemme versehen, dient als bequemes Verbindungsmittel zwischen dem äussern Mantel und dem Rückflusskühler. Wenn man nun den Glasstöpsel entfernt und die Schraubenklemme um etwas zusammenschraubt, muss der Dampf der kochenden Flüssigkeit durch das Manometerröhrchen, welches unten rund ausgeblasen und mit kleinen Löchern versehen ist, entweichen. Das enge (6 mm Durchmesser), *U*-förmige Seitenrohr bringt den kalten Rückfluss zum Kolben des äussern Mantels zurück. Der Rückfluss wirkt so nicht kühlend auf die Wandung des innern Versuchsrohres. Dieses ist in Kubikzentimeter, von 15 ccm aufwärts bis 50 ccm geteilt. Das Manometerröhrchen ist in Millimetern, von 0 mm abwärts bis 140 mm am untern Ende geteilt; um etwaiger Verwirrung vorzubeugen, sind diese zwei Graduationen so angebracht, dass die geätzten Ebenen senkrecht zueinander stehen. Ein Glasstöpsel (Durchmesser 1·2 cm mit einem 12 cm langen Griff) ist in die Verengung des innern Rohres eingeschliffen, während dieses wiederum in den etwas verjüngten Hals des äussern Mantels eingeschliffen ist. Der Zweck des Mantels ist, die ganze innere Röhre, sowie deren Inhalt bei konstanter Temperatur — dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels — zu erhalten. Die Druckmessungen werden vorgenommen, indem man am Manometer die Flüssigkeitshöhe innerhalb des Mano-

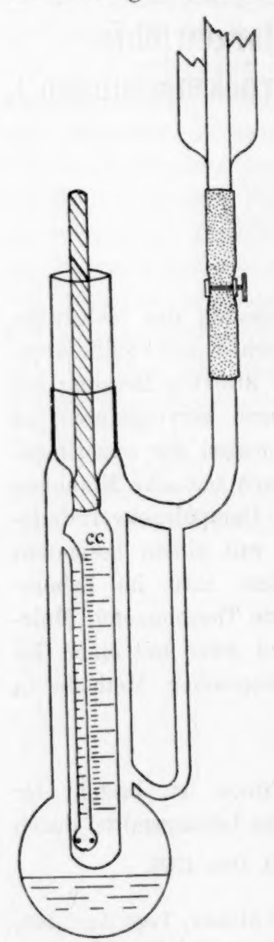


Fig. 1.

meterrohrs, sowie die Höhe der Flüssigkeit in der Versuchsröhre abliest. Weil nun eine Flüssigkeit von sehr geringer Dichtigkeit im Vergleich zum Quecksilber vorliegt, so können, wie leicht ersichtlich, Druckunterschiede bequem und mit Sicherheit in diesem Apparat gemessen werden, welche nur sehr kleine Werte in einem Quecksilbermanometer aufweisen würden. Sehr verdünnte Lösungen können somit auch der Messung unterworfen werden.

Der Vorgang.

Es dürfte von Nutzen sein, den vollen Gang einer Molekulargewichtsbestimmung ausführlicher zu beschreiben. Der Kolben des Mantels wird bis zwei Drittel mit dem reinen Lösungsmittel beschickt. Das Versuchsrohr wird nun eingesetzt; man hält während 10 Minuten die Flüssigkeit mit einer kleinen Flamme beständig im Sieden, um etwaige gelöste Gase auszukochen. Jetzt entfernt man die Flamme, nimmt das innere Versuchsrohr heraus und füllt es bis zu $^2/_3$ mit der im Kolben ausgekochten Flüssigkeit. Nachdem nun der Apparat nochmals zusammengestellt ist, wird unter Fortlassung des Glasstöpsels wiederum eine Minute lang gekocht. Man schliesst jetzt die Schraubenklemme ein wenig, bis der Dampf lebhaft durch das Manometerrohr und hierauf durch das Versuchsrohr entweicht. Nach 2—3 Minuten langem Durchblasen erwärmt man den Glasstöpsel, indem man ihn auf kürzere Zeit schräg bei seiner Öffnung hält. Der Dampf kann noch entweichen, doch sammeln sich binnen kurzem einige Tropfen Flüssigkeit am Stöpsel. Dieser wird nun fest eingesetzt, und die Schraubenklemme zu gleicher Zeit vollständig geöffnet. Die oben kondensierten Tropfen sichern einen gasdichten Verschluss. Weil nun aber die Temperatur der Flüssigkeit etwas über dem wahren Siedepunkt ist, da im Mantel wegen des Durchblaseprozesses unter erhöhtem Druck gekocht wurde, so muss man den Apparat ohne Unterlassen des Kochens auf einige Minuten ruhen lassen, bis die Temperatur der Dampfkammer dem wahren Siedepunkte des Lösungsmittels gleich ist. Da der Mantel am Halse nur leicht eingeklemmt ist, so kann man den Apparat zeitweilig durch gelindes Rücken schütteln.

Wenn nun alle gelösten Gase abgekocht worden sind, und wenn das Lösungsmittel wirklich rein und trocken war, so ist der Stand der Flüssigkeit im Versuchsrohr und im Manometerrohr derselbe wie vor Einsetzung des Glasstöpsels. Es ist selbstverständlich, dass die Flüssigkeit im Manometerrohr wegen Kapillarität etwas höher stehen muss als im Versuchsrohr (vgl. Fig. 2, a). Dieser kleine Höhenunterschied wird

abgelesen und zur Korrektion der Beobachtungen benutzt. Die Grösse desselben ergibt eine sichere Kontrolle über die Reinheit des Lösungsmittels. Man entfernt den Glasstöpsel und wiederholt den Durchblaseprozess, bis konstanter Höhenunterschied erlangt wird. Um die Höhenunterschiede genau abzulesen, bediene man sich einer kleinen Lupe.

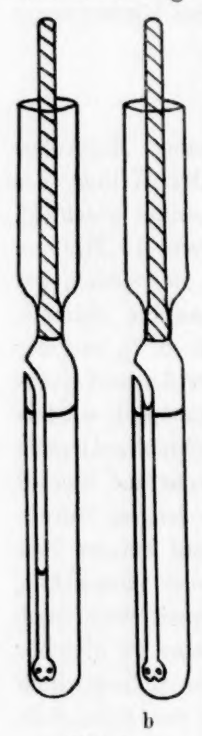


Fig. 2.

Hat man nun ein kleines Quantum der zu prüfenden Substanz, z. B. in Pastillenform, genau abgewogen, so entfernt man den Glasstöpsel und überträgt dasselbe in das Versuchsrohr. Hat sich die Substanz gelöst, so wird der Durchblaseprozess wiederholt. Hierdurch wird die Lösung kräftig gerührt und die eingedrungene Luft ausgetrieben. Man setzt jetzt den Glasstöpsel wieder ein und lässt den Apparat ruhen, doch schüttelt man jede halbe Minute. Dieses Schütteln, durch welches man den obern Teil des Versuchsrohres gleichsam abspült, ist von grosser Wichtigkeit, um dünne Häutchen von abnormaler Konzentration an der innern Wandung zu vermeiden[1]). Während des ganzen Vorgangs darf natürlich das Kochen des reinen Lösungsmittels im Mantel nicht unterbrochen werden. Man entfernt die Flamme nur einmal, und zwar während man das Versuchsrohr bis auf $^2/_3$ mit dem ausgekochten Lösungsmittel beschickt. Wegen der Erniedrigung des Dampfdrucks der Lösung durch die gelöste Substanz ist der Druck innerhalb des Versuchsrohrs nunmehr kleiner als im Mantelraum, und die Flüssigkeitsebene im Manometerrohr hat sich somit bedeutend nach unten verschoben (vgl. Fig. 2, b). Nach etwa 10 Minuten wird die Lesung am Manometerrohr sich als konstant erweisen. Man liest den Unterschied der Flüssigkeitshöhen am Manometerrohr ab und fügt die Nullablesung hinzu. Haben sich einige Tropfen über dem Glasstöpsel angesammelt, so beseitigt man diese mit Filtrierpapier, entfernt den Stöpsel und liest das Volumen der Lösung in Kubikzentimetern ab.

Weitere Messungen können vorgenommen werden bei veränderter Konzentration, indem man entweder ein neues Quantum der Substanz oder durch längeres Durchblasen mehr des reinen Lösungsmittels hinzufügt. Solch weitere Messungen sind aber für gewöhnlich nicht not-

[1]) Lässt man den Apparat auf längere Zeit ruhen, ohne zu schütteln, so bleiben die Lesungen nicht konstant, weil Destillation im innern Rohr vor sich geht.

wendig, weil die erhaltenen Werte der anfangs schon sehr verdünnten Lösungen durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung kaum verbessert werden. Beim Gebrauch von sehr flüchtigen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, stellt man beim Durchblasen ein gewöhnliches, mit Wasser gefülltes Reagensglas in die obere Verlängerung des innern Rohres, wodurch dann alle Feuergefahr vermieden wird. Sollte im Gebrauch eines gewissen Lösungsmittels die Gummiverbindung zwischen Mantel und Rückflusskühler nicht ratsam sein, so kann der Apparat mit einem grossen Glashahn versehen werden. Um den Dampffluss beim Durchblasen mit diesem Glashahn genauer kontrollieren zu können, versieht man die Lochkanten des Glaskerns mit kleinen Einschnitten.

Berechnung der Resultate.

Aus dem bekannten Verhältnis:

$$p - p' = \frac{P\sigma}{(\varrho - \sigma)},$$

in welchem bei bestimmter Temperatur p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p' der Dampfdruck der Lösung, P der osmotische Druck der Lösung, ϱ die Dichtigkeit der Lösung und σ die Dampfdichte bei dem Druck p ist, kann man, wenn es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, durch Anwendung von van 't Hoffs Gesetz und durch Einschaltung von angemessenen Werten für P und σ, die Gleichung erhalten für eine Barometerhöhe von 760 mm:

$$p - p' \text{ (in mm Quecksilber)} = \frac{n \cdot m \cdot 760}{1000\,(\varrho - \sigma)},$$

in welcher n die Zahl der gelösten Grammolekulargewichte pro Liter Lösung und m das Molekulargewicht des Lösungsmittels im gasförmigen Zustande ist. Wenn $n = 1$, so ergibt sich diese Druckverminderung in Millimetern der Lösung (wobei die Dichte nicht ϱ, sondern gleich $\varrho - \sigma$ ist, weil der Druck der Flüssigkeit zum Teil durch den der Dampfsäule ausgeglichen ist):

$$p - p' \text{ (in mm Lösung)} = \frac{m \cdot 760 \cdot 13{\cdot}59}{1000\,(\varrho - \sigma)^2},$$

in welcher Gleichung 13·59 die Dichte des Quecksilbers bei 0° ist. Wenn man annimmt, dass $(\varrho - \sigma)$ denselben Wert hat als die Dichte des reinen Lösungsmittels bei deren Siedepunkt, so kann man leicht für verschiedene Lösungsmittel die Werte von $K_{760} = p - p'$ erhalten, gleich der Verminderung des Dampfdrucks in Millimetern des kochenden Lösungsmittels gemessen, welche hervorgerufen sein würde durch ein Grammolekulargewicht der nicht flüchtigen Substanz in einem Liter

Lösung bei normalem Barometerstand. Die Werte von K_{760} für einige gewöhnliche Lösungsmittel folgen:

Lösungsmittel	Dichte beim Siedepunkt	K_{760}
Benzol	0·8149	1214
Alkohol	0·7389	871·5
Wasser	0·9587	202·5
Chloroform	1·4101	620·4
Aceton	0·7518	1061
Äther	0·6968	1577
Schwefelkohlenstoff	1·2223	526·6
Essigsaures Äthyl	0·8302	1320
Äthylendibromid	1·9423	514·6

Will man den genauen Wert von ϱ für eine bestimmte Lösung ermitteln, so liest man zuerst das Volumen der Lösung im innern Rohr ab und erhält das Gewicht derselben durch direktes Wägen. Für gewöhnliche Bestimmungen ist dieses kaum notwendig und wurde in den hier vorgeführten Resultaten nicht angewendet. Ein Barometerwechsel von 10 mm verursacht durch seinen Einfluss auf den Siedepunkt des Lösungsmittels im Mantel nur unbedeutende Abänderungen des Wertes von ϱ (ein Teil auf 1000) und kann deshalb unberücksichtigt bleiben.

Das Molekulargewicht ergibt sich aus der Gleichung:

$$M = \frac{W . 1000 K . B}{D . V . 760},$$

in welcher W das Gewicht der hinzugefügten Substanz, D die gemessene Dampfdruckverminderung in Millimetern, V das Volumen der Lösung in Kubikzentimetern und B der korrigierte Barometerstand ist. Die Korrektion für Variationen der Konstanten bei wechselndem Barometerstand wird gewöhnlich in Molekulargewichtsbestimmungen nach der ebullioskopischen Methode vernachlässigt.

Proberesultate.

Die beigefügte Tabelle gibt die erhaltenen Resultate für sechs Lösungsmittel. Das Benzol war das kristallisierbare, thiophenfreie Produkt Kahlbaums und wurde über Natrium getrocknet und destilliert. Der Schwefelkohlenstoff wurde einmal destilliert. Das Chloroform wurde durch Chromsäuremischung vom Alkohol gereinigt und hierauf über Chlorcalcium getrocknet. Der Alkohol (Kahlbaums Produkt) wurde über Baryt getrocknet und destilliert. Ein Quantum Aceton, aus der Bisulfitverbindung, wurde einmal mit einem Hempelschen Fraktionierrohr destilliert und die erste Portion genommen. Die zu prüfenden Substanzen waren alle Kahlbaums Produkte: Sie wurden getrocknet

und keiner weitern Reinigung unterworfen. Zum Vergleich sind in der Tabelle die Resultate von Beckmann[1]) und von Walker und Lumsden[2]) beigefügt. Ihre Resultate beziehen sich auf die höchste und niedrigste Konzentration, welche sie in ihren Messungen benutzten.

Gewichts-Substanz	Volum. der Lösung	Erniedrigung beobachtet	Molekular-gew. gefund.	*Beckmann* fand	*W.* u. *L.* fanden
		Lösungsmittel: Wasser.			
		Kaliumnitrat, 101.			
0·611	36·7	57·1	56·9	—	53
—	37·7	56·9	57·0	—	—
—	38·2	56·4	56·6	—	—
		Natriumchlorid, 58·5.			
0·351	38·0	56·2	32·5	—	32
0·579	40·4	84·4	33·3	—	—
0·488	33·8	84·4	33·4	—	—
		Lösungsmittel: Benzol.			
		Naphtalin, 128.			
0·3115	48·1	60·1	128·6	141—144	139—141
0·5118	49·1	105·2	127·5	—	—
0·3237	46·1	65·2	128·0	—	—
0·5092	46·8	101·6	127·3	—	—
		Anthracen, 178.			
0·336	45·0	48·5	186·2	192	184—187
		Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.			
		Naphtalin, 128.			
0·4166	43·2	32·2	126·3	131—141	—
0·7632	43·8	69·6	128·6	—	—
1·0386	44·3	95·7	125·9	—	—
		Anthracen, 178.			
0·8504	44·7	55·0	178·2	175—185	—
1·4255	46·5	90·8	173·9	—	—
1·8503	51·0	109·0	171·4	—	—
		Lösungsmittel: Alkohol.			
		Naphtalin, 128.			
0·425	37·0	64·1	153·7	148—155	147—157
		Quecksilberchlorid, 271.			
1·058	42·0	83·0	260·2	263—271	261—263
		Lösungsmitel: Chloroform.			
		Naphtalin, 128.			
0·447	43·1	47·5	133·4	128—133	125—126
0·865	43·5	93·6	129·9	—	—
0·804	44·7	81·5	136·0	—	—

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 437 (1890).

[2]) Journ. Chem. Soc. **73**, 502 (1898).

Lösungsmittel: Aceton.

Naphtalin, 128.

Gewichts-Substanz	Volum. der Lösung	Erniedrigung beobachtet	Molekular-gew. gefund.	*Beckmann* fand	*W.* u. *L.* fanden
0·3264	41·9	60·4	133·2	128—155	—
0·3424	39·6	68·6	131·8	—	—
0·3424	39·7	68·1	131·9	—	—
0·4874	40·8	92·2	133·5	—	—

Die folgenden Bestimmungen verdanke ich Herrn Severin Gertken, der dieselben ausgeführt hat ohne vorhergehende Erfahrung in Molekulargewichtsbestimmungen irgendwelcher Art:

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

Benzil, 210.

Gewichts-Substanz	Volum. der Lösung	Erniedrigung beobachtet	Molekular-gew. gefund.	*Beckmann* fand	*W.* u. *L.* fanden
1·851	47·4	98·9	206·5	217	—
		Benzophenon, 182.			
1·069	47·2	59·6	195·9	182—187	—
—	47·3	59·7	196·3	—	—
		Naphtalin, 128.			
0·988	51·6	77·4	127·6	131—141	—
		Lösungsmittel: Benzol.			
		Benzil, 210.			
0·650	50·3	26·1	203	216—256	—
		Benzoesaures Äthyl, 150.			
0·662	53·2	90·5	164·5	163—172	—
		Lösungsmittel: Wasser.			
		Borsäure, 62.			
1·201	43·0	90·7	61·6	64·6—66·9	—
1·147	46·3	81·2	61·4	—	—
—	46·7	79·2	62·1	—	—
		Kaliumchlorid, 74·6.			
1·001	44·8	102·2	44·2	—	—
—	45·0	103·1	43·2	—	—
—	45·2	102·4	43·3	—	—

Obschon die erste Dezimalstelle nur sehr geringen Wert hat, wird sie doch zu Vergleichungszwecken in den tabulierten Resultaten beibehalten.

Vergleich mit ebullioskopischen Methoden.

Es liegt auf der Hand, dass die gegenwärtige Methode im Vergleich zu den ebullioskopischen grössere Genauigkeit ermöglicht, wenn

man erwägt, dass Dampfdruckverminderungen von 37, 55 und 37 mm entsprechen für Wasser, Alkohol und Benzol je einer Siedepunkterhöhung von nur 0·1° nach bestehenden Methoden. Es ist deshalb möglich mit gleicher Genauigkeit, stark verdünnte Lösungen nach der hier beschriebenen Methode zu benutzen. Der wechselnde Barometerstand während der Bestimmung ist eine Quelle sehr beträchtlicher Fehler für ebullioskopische Methoden, wenn solch verdünnte Lösungen angewendet werden. Wechselt z. B. der Barometerstand nur 1·36, 1·5, 1·2 mm für Wasser, Alkohol und Benzol, so ergibt sich in jedem Falle ein Temperaturfehler von 0·05° ein Fehler von 50%, wenn die oben angedeutete Totalerhöhung von 0·1° in Betracht kommt. Ein solcher Barometerwechsel beeinflusst im Gegenteil die Resultate nach der hier beschriebenen Methode fast gar nicht, weil die Temperatur des Mantels sich proportional ändert und so diese Fehlerquelle automatisch korrigiert. Wechselnder Barometerstand beeinflusst nur die Konstante K um ein geringes, da diese, wie oben angedeutet, für den normalen Barometerstand berechnet ist. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass die in der ebullioskopischen Methode gebräuchlichen Konstanten gewöhnlich experimentell ausgewertet werden und nicht durch theoretische Berechnung wie in der hier beschriebenen Methode. Um eine erste Bestimmung nach dieser Methode vorzunehmen, genügen, das Abwägen miteingerechnet, 30—40 Minuten. Nach der Beckmannschen Siedepunktmethode, wie H. Biltz[1]) konstatiert, bedarf man für gewöhnlich eine Stunde, häufig aber zwei und manchmal sogar mehrere Stunden, um konstante Temperatur im Siedegefäss zu erhalten. Es ist schwierig zu bestimmen, wie zeitraubend der langsame Wechsel des Nullpunktes des Thermometers einwirkt. Voraussetzlich ist dieser Einfluss sehr gering, weil die Landsbergersche Form des Apparates gewöhnlich rascher Resultate erzielt[2]). Bei Hinweglassung eines Thermometers wie im hier beschriebenen Apparat vereinfacht sich das Ablesen des Volumens der Lösung um etwas, weil ein Thermometer erst entfernt werden müsste. Da in diesem Apparate die ccm-Graduationen ca. 2·8 mm voneinander entfernt sind, lassen sich Bruchteile mit genügender Genauigkeit schätzen. Eine recht bedeutende Fehlerquelle macht sich bemerkbar, sowohl in der Beckmannschen als auch in der Landsbergerschen Methode, wenn die notwendige Korrektion für wechselnde Flüssigkeitshöhe über dem Thermometerkolben keine Berücksichtigung

---

[1]) Die Praxis der Molekulargewichtsbestimmung.

[2]) Vgl. Mc Coy, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 357 (1900).

findet. Ein solcher Fehler ist in unserm Falle ausgeschlossen, weil die gegenwärtige Methode gerade auf Messung dieser Flüssigkeitshöhen beruht. Der Gebrauch eines Rückflusskühlers vermeidet überdies einen Siedepunktwechsel des Lösungsmittels durch Fraktionation der Flüssigkeit im Mantel, eine Fehlerquelle, welche der Landsbergerschen Methode und ihren Modifikationen gemein ist.

Schluss.

Es ist meine Absicht gewesen, im gegenwärtigen Artikel einen Molekulargewichtsbestimmungsapparat und dessen tägliche Anwendung in solchen Fällen, wo die höchste Genauigkeit nicht erzielt werden muss, zu beschreiben. Es ist fernerhin meine Absicht, wenn die Gelegenheit sich bietet, die Methode auf das Höchste zu vervollkommnen und auf die versprechendsten Gebiete auszudehnen.

Chicago, Chem. Laboratorium der Universität, April 1910.

Fliessdruck
isomorpher Gemische der *p*-Dihaloidbenzolderivate[1]).

Von

N. N. Nagornow, S. F. Žemčužny und N. S. Kurnakow[2]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 10. 10.)

Die Erhöhung der Härte und der Fliessdrucke, die den metallischen festen Lösungen und isomorphen Gemischen eigen ist, kann auch bei Stoffen, die zu ganz andern Klassen chemischer Verbindungen gehören, beobachtet werden.

In Anwendung auf die Stoffe des Kohlenwasserstofftypus, wurde schon früher[3]) bewiesen, dass die Abhängigkeit der Fliessdrucke von der Zusammensetzung des isomorphen Gemisches $pC_6H_4Cl_2$ und $pC_6H_4Br_2$ durch eine kontinuierliche Kurve mit charakteristischem Maximum ausgedrückt wird. Wenn der Durchmesser des Presskolbens $D = 15{\cdot}25$ mm und derjenige der Ausflussöffnung $d = 8{\cdot}61$ mm ist, so sind die Fliessdrucke der Komponenten $pC_6H_4Cl_2$ und $pC_6H_4Br_2$ — 5·23, bzw. 15·33 kg auf 1 qmm. Das Maximum der Kurve entspricht 19·25 kg auf 1 qmm bei 71·36 Mol-% $C_6H_4Br_2$.

Nach den Beobachtungen von Bruni[4]) und A. Speranski[5]) bilden $pC_6H_4Cl_2$ und $pC_6H_4Br_2$ isomorphe Gemische in allen Verhältnissen auch mit der Verbindung pC_6H_4ClBr, die aus *p*-Chloranilin oder *p*-Bromanilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Brom, bzw. Chlor gewonnen wird (Griess). Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Bromieren des Chlorbenzols (Körner, Auwers).

Die Verbindung pC_6H_4ClBr und das isomorphe Gemisch, welches

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der chem. Abteil. d. Russ. Phys.-chem. Gesellschaft am 8. Mai 1908; Journ. Russ. Chem. Ges. **40**, 724 (1908).

[2]) Ins Deutsche übersetzt von M. Tarle, Leipzig.

[3]) Kurnakow und Žemčužny, Annal. d. Petersb. Polyt. Instit. **9**, 418 (1908); Journ. d. Russ. Chem. Ges. **40**, 1067 (1908); Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 1 (1908).

[4]) Bruni e Gorni, Gaz. chim. italiana **30**, II, 127 (1900).

[5]) Über feste Lösungen, die durch zwei Komponenten gebildet worden sind, Moskau (1904), S. 107—116; Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 45 (1905).

aus 50 Mol-% $pC_6H_4Cl_2$ und 50 Mol-% $pC_6H_4Br_2$ besteht, sind ihrer Zusammensetzung nach isomer. Diese beiden Isomeren unterscheiden sich durch ihre Eigenschaften, obwohl der Unterschied unbedeutend ist, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist (Tabelle 1).

Tabelle 1.

	pC_6H_4ClBr	Das isomorphe Gemisch 50 Mol-% $pC_6H_4Cl_2$ 50 Mol-% $pC_6H_4Br_2$
Schmelzpunkte	67·4° (*Körner*)[1]	67·0° (*Küster* und *Würfel*)[6]
	67·0 (*Auwers*)[2]	
	67·0 (*Bruni*)[3]	67·0 (*Bruni*)[3]
	65·0 (*Griess*)[4]	67·1 (*Nargonow*)
	64·7 (*Speranski*)[5]	
	64·5 (*Nagornow*)	
Dampfspannung	bei 35·3° — 10·4 mm	— 18·0 mm (*Speranski*)[5]
	„ 45·3 — 23·9 „	— 44·0 „
	„ 50·3 — 35·9 „	— 66·0 „

Die Dampfspannung ist hier in Millimetern einer Säule Paraffinöls, das Speranski als Manometerflüssigkeit gebraucht hat, ausgedrückt. Wenn wir die Identität der beiden kristallinischen Formen pC_6H_4ClBr und 50% des isomorphen Gemisches $pC_6H_4Cl_2 — pC_6H_4Br_2$ in Betracht ziehen, so müssen wir bekennen, dass der Unterschied in den individuellen Eigenschaften beider isomorphen Körper sehr schwach ausgedrückt ist. Äusserst interessant ist auch die Fähigkeit der bestimmten Verbindung pC_6H_4ClBr, kontinuierlich isomorphe Gemische mit $pC_6H_4Cl_2$ und $pC_6H_4Br_2$ bilden zu können.

Die beiden letztgenannten Stoffe könnte man als Komponenten des pC_6H_4ClBr betrachten, wenn es möglich wäre, umkehrbar die Umwandlung:

$$pC_6H_4ClBr \rightleftarrows 0{\cdot}5\ pC_6H_4Cl_2 + 0{\cdot}5\ pC_6H_4Br_2$$

zu vollziehen. Infolge der chemischen Trägheit der Kohlenwasserstoffe wird diese Umwandlung aufgehalten, und pC_6H_4ClBr erscheint daher als selbständiges chemisches Individuum, das seiner Darstellungsweise gemäss unabhängig von $pC_6H_4Cl_2$ und $pC_6H_4Br_2$ ist.

[1]) Beilsteins Handb. d. org. Chemie II, 59.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 312 (1899).

[3]) Gaz. chim. italiana, **30**, (II), 127 (1900).

[4]) Zeitschr. f. Chemie 1866, 201.

[5]) Speranski, Über feste Lösungen, die durch zwei Komponenten gebildet worden sind. Moskau, S. 67, 105, 114; Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 45 (1905).

[6]) Würfel, Beiträge zur Molekularbestimmung an kristallisierten Substanzen. Diss. Marburg, S. 16 (1896). — Küster, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 66 (1905).

Bei den gemischten Metallsalzen sehen wir eine bedeutend grössere Beweglichkeit des Haloids. So ist z. B. der Stoff $HgBrJ$, welchen man auf verschiedene Weise dargestellt hat, mit dem isomorphen Gemisch $0.5\,HgBr_2 - 0.5\,HgJ_2$ identisch[1]).

Infolge der Ähnlichkeit der Eigenschaften der p-Dihaloidbenzolderivate kann man eine analoge Frage über die Beziehungen zwischen den Verbindungen:

$$pC_6H_4ClBr,$$
$$pC_6H_4BrJ,$$
$$pC_6H_4ClJ$$

und den entsprechenden isomorphen Gemischen $pC_6H_4Cl_2$, $pC_6H_4Br_2$ und $pC_6H_4J_2$ aufstellen.

Zwecks Entscheidung dieser Frage wurden im hiesigen Laboratorium einige Methoden der physikalisch chemischen Analyse angewandt. Die Resultate der thermischen Untersuchung sind von N. N. Nagornow in einer besondern Abhandlung dargelegt[2]). Wie weiter unten gezeigt wird, erwies sich hierbei die Anwendung der Härte-, bzw. der Fliessdruckmethode als besonders anschaulich und zweckmässig.

1. **Systeme $pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClBr$ und $pC_6H_4ClBr - pC_6H_4Br_2$.**

Wir wollen zunächst die Resultate der thermischen Untersuchung betrachten.

Die Schmelzbarkeit der Systeme $pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClBr$ und $pC_6H_4ClBr - pC_6H_4Br_2$ wird in Fig. 1 durch die Kurven AB und BC dargestellt. Als Material für deren Aufzeichnung dienten Brunis Daten[3]). Diese sind im hiesigen Laboratorium durch N. N. Nagornow bestätigt worden, und zwar durch Studium der Erstarrungskurven, welche mit einem Registrierapparat aufgenommen worden sind. Beide Diagramme sind so zusammengestellt, dass die äussern Ordinaten, der Verbindung $pC_6H_4\,ClBr$ entsprechend, sich auf der Linie BN vereinigen; als Massstab der Molprozente dient hierbei die Abszisse RT.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Kurven AB und BC ganz kontinuierlich ineinander übergehen, und der einer bestimmten chemischen Verbindung pC_6H_4ClBr angehörige Punkt B sich in seiner Lage von seinen Nebenkonzentrationen durch nichts absondert. Infolgedessen erinnern die beiden vereinigten Kurven AB und BC an die graphische Darstellung der Schmelzbarkeit des kontinuierlichen iso-

[1]) Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 494 (1900).

[2]) Annal. d. Petersb. Polytechn. Instituts **13**, 429 (1910); Journ. Russ. Chem. Ges. **42**, 1159 (1910).

[3]) Bruni e Gorni, Gaz. chim. ital. **30** I, 55; II, 127 (1900).

morphen Gemisches, welches $pC_6H_4Cl_2$ und $pC_6H_4Br_2$ als Komponente hat.

Diese Ähnlichkeit wird noch mehr bestätigt, wenn wir die Schmelzpunkte, die den isomorphen Gemischen, welche von Küster[1]) und Würfel durch Zusammenschmelzen der zwei letztern Benzolhaloidderivate gewonnen wurden, auftragen. Wie aus der Fig. 1 zu ersehen

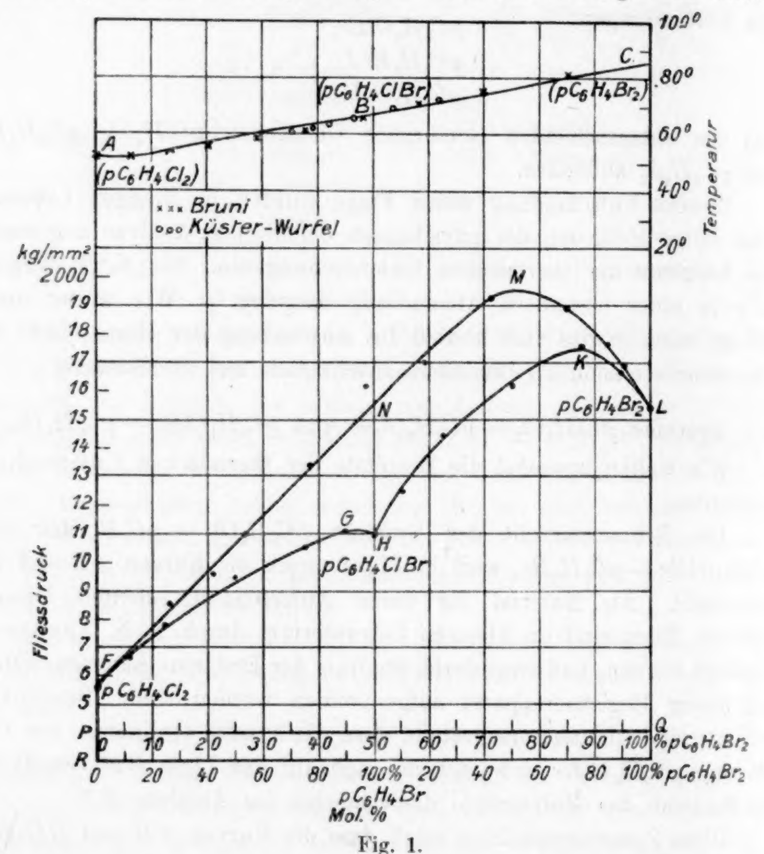


Fig. 1.

ist, fallen die von Küster und Würfel angegebenen Punkte für mehrere Konzentrationen fast mit der Kurve ABC zusammen. In Wirklichkeit sollen jedoch die Schmelzbarkeitskurven der drei Systeme:

1. $pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClBr$, 2. $pC_6H_4ClBr - pC_6H_4Br_2$

und 3. $pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClBr_2$

nicht zusammenfallen. So zeigen z. B. die Beobachtungen von A. Speranski und N. Nagornow einen Unterschied zwischen den

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 61 (1905).

Schmelzpunkten des pC_6H_4ClBr (64·5—64·7°) und des entsprechenden 50%igen isomorphen Gemisches (67·0—67·1°)[1].

Ferner erstarrt, nach der Beobachtung mit dem Registrierapparat, der erste Stoff bei konstanter Temperatur, während der zweite eine Erstarrungskurve mit einem Kristallisationsintervall gibt, was ja festen Lösungen eigen ist.

Die thermische Methode stellt also die Ungleichheit der beiden genannten Stoffe fest, jedoch tritt der Unterschied hierbei nicht scharf hervor. Die Härtemethode ist in dieser Beziehung empfindlicher.

Es wurde früher[2] festgestellt, dass in einem doppelten System die Härte eines kontinuierlichen isomorphen Gemisches als Konzentrationsfunktion durch eine kontinuierliche Kurve mit charakteristischem Maximum dargestellt wird. Wenn wir dies an die doppelte Verbindung AB, die feste Lösungen (isomorphe Gemische) mit ihren Komponenten A und B bildet, anwenden, so bekommen wir folgende Härtekurven (Fig. 2). Die Kurve A_1PM_1 und M_1QB_1, mit Maximum in P und Q, gehört zu zwei Reihen fester Lösungen, die durch Zusammenmischen der Verbindung A mit Ab und AB mit B gebildet sind. Eigentümlich ist für diese Kurve das Minimum, welches durch das Scheiden der herabsteigenden Zweige PM_1 und M_1Q im Punkte M, der auf der Ordinate MM_1 der doppelten Verbindung AB liegt, bedingt ist.

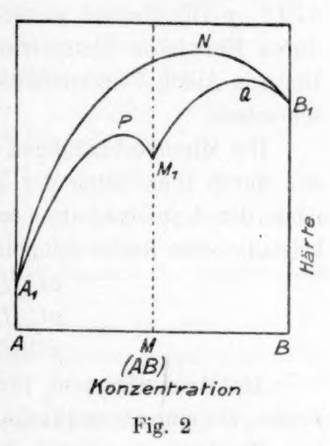


Fig. 2

Infolgedessen besitzt dieser Stoff eine geringere Härte als die isomorphen Gemische, die durch dessen Zusammenmischen mit einem geringen Überschuss der Komponente A und B (in den Gebieten PM_1 und M_1Q) gebildet werden.

Wenn der Stoff AB keine bestimmte chemische Verbindung vorstellt, sondern nur ein Glied des kontinuierlichen isomorphen Gemisches der Komponenten A und B ist, so muss die ihm entsprechende Härtebedeutung auf der Kurve A_1NB_1, die überhaupt allen kontinuierlichen festen Lösungen eigen ist, liegen. Die Verbindung pC_6H_4ClBr und

[1] Nach Bruni ist der Schmelzpunkt der beiden Körper gleich (= 67·0°).

[2] Kurnakow und Žemčužny, Annal. d. Petersb. Polyt. Instit. **9**, 393 (1908); Zeitschr. d. Russ. Chem. Ges. **40**, 1067 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 1 (1908).

das isomorphe Gemisch 0·5 $pC_6H_4Cl_2$ + 0·5 $pC_6H_4Br_2$ können unabhängig voneinander existieren. Es ist deshalb möglich, beide, durch die Theorie verlangten Fälle, darzustellen.

Vorläufige Versuche zeigten, dass verschiedene *p*-Dihaloidbenzolderivate fähig sind, im festen Zustande aus einer Öffnung bei bestimmten Drucken auszufliessen.

Bei den plastischen Körpern ändern sich diese Fliessdrucke den Härtegrössen parallel und bilden somit ein Material für das Aufzeichnen verschiedener Kurven[1]).

p-Dichlor- und *p*-Dibrombenzol wurden von Kahlbaum bezogen; nach dem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 52·8, bzw. bei 87·1°. *p*-Dijodbenzol wurde durch Jodieren des käuflichen C_6H_5J oder durch Einwirken konzentrierter Schwefelsäure auf solches gewonnen[2]). Der aus Alkohol umkristallisierte Stoff bildete Blättchen, die bei 128·0° schmolzen.

Die Mischverbindungen pC_6H_4ClBr, pC_6H_4BrJ und pC_6H_4ClJ wurden durch Diazotieren der entsprechenden *p*-Chlor-, und *p*-Bromaniline nach der Sandmeyerschen Reaktion gewonnen. Die mehrfach umkristallisierten Stoffe schmolzen konstant bei folgenden Temperaturen:

pC_6H_4ClBr bei 64·5°
pC_6H_4BrJ „ 89·9°
pC_6H_4ClJ „ 53·0°.

Als Messinstrument für die Fliessdrucke diente Fürst Gagarins Presse, die eine automatische Einrichtung für Kurvenauftragungen hatte[3]). Die Beschreibung dieses Apparates, der im Laboratorium für Metallwiderstandsfähigkeit des Petersburger Polytechnischen Instituts aufgestellt ist, wurde in den oben genannten Arbeiten gegeben.

An dieser Stelle möchten wir dem Vorstand des genannten Laboratoriums, Herrn Prof. S. Družinin, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen unsern aufrichtigsten Dank aussprechen.

Die untersuchten Stoffe befanden sich unter einem Presskolben aus gehärtetem Stahl, der sich in dem Zylinderkanal eines massiven Stahlgefässes bewegte. Der Boden des Gefässes wurde durch einen Stahlpfropf mit Ausflussöffnung geschlossen.

[1]) N. Kurnakow und S. Žemčužny, Annal. d. Petersb. Polytechn. Instit. **9**, 416 (1908); **11**, 383 (1909); Journ. d. Russ. Chem. Ges. **41**, 1182 (1909); Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 22 (1908); **64**, 149 (1909).

[2]) Neumann, Lieb. Ann. **241**, 26 (1887).

[3]) Artiller. Journ. (Russ.) 1901, S. 672. Prince A. Gagarin, Un nouveau dynamomètre. Association international pour l'essai des materiaux. Congrès de Bruxelles. 1906.

Bei diesem Versuche sind zwei Gefässe mit dem Durchmesser der Presskolben $D = 8{\cdot}66$ und $15{\cdot}25$ mm benutzt worden, während die Ausflussöffnung beider Gefässe die gleiche war ($d = 2{\cdot}81$ mm).

Ca. 5 g des untersuchten Gemisches wurden in Reagensröhren geschmolzen und dann langsam abgekühlt. Die Grösse der kristallinischen Körner der erstarrten Schmelze hat einen nicht unbedeutenden Einfluss auf den Fliessdruck.

Die Resultate für zwei isomorphe Systeme, $pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClBr$ und $pC_6H_4ClBr - pC_6H_4Br_2$, sind in der Tabelle 2 wiedergegeben, wobei die Grösse des konstant gewordenen Druckes in kg auf qmm der Presskolbenfläche ausgedrückt ist.

Tabelle 2.

Fliessdruck der isomorphen Gemische, $pC_6H_5Cl_2 - pC_6H_4ClBr$ und $pC_6H_4ClBr - pC_6H_4Br_2$.

System $pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClBr$		System $pC_6H_4ClBr - pC_6H_4Br_2$		
Mol-% pC_6H_4ClBr	Fliessdr. (kg/qmm)	Mol% $pC_6H_4Br_2$	Fliessdr. (kg/qmm)	
0	5·50	0	11·0	Durchmesser des Presskolbens
10	6·65	10	12·55	$D = 15{\cdot}25$ mm
25	7·75	25	14·40	Durchm. der Ausflussöffnung
50	9·50	50	16·25	$d = 2{\cdot}81$ mm
75	10·55	75	17·50	Temp. 15—16°
90	11·15	90	16·56	Ausflussgeschwindigkeit des
100	11·00	100	15·33	festen Strahls = 7·36 mm/Min.

Diese Tabelle ist auf der Fig. 1 durch zwei Kurven, FGH und HKJ, die den zwei Reihen der isomorphen Gemische:

$$pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClBr \text{ und } pC_6H_4ClBr - pC_6H_4Br_2$$

entsprechen, ausgedrückt. Der untere Massstab der Konzentrationen RT gehört zu diesen Systemen.

Wie man auf Grund der theoretischen Kurven (Fig. 2) erwarten konnte, zeigen die beiden genannten Kurven das Maxima der Fliessdrucke: $G = 11{\cdot}15$ kg/qmm bei 10 Mol-% pC_6H_4Cl
und: $K = 17{\cdot}5$ kg/qmm bei 75 Mol-% $pC_6H_4Br_2$.

Zwischen ihnen befindet sich ein Minimum H ($11{\cdot}0$ kg/qmm), das der Verbindung pC_6H_4ClBr entspricht. Zum Vergleich ist auf der Fig. 1 die Kurve $FNML$, die den Fliessdrucken des isomorphen Gemisches $pC_6H_4Cl_2$ und $pC_6H_4Br_2$ entspricht, aufgezeichnet. Dieses Gemisch ist früher[1]) bei derselben Versuchsanordnung erforscht worden.

[1]) N. Kurnakow und S. Žemčužny, Annal. d. Petersb. Polytechn. Instit. **9**, 818 (1908); Journ. d. Russ. Chem. Ges. **40**, 1067 (1900); Zeitschr. f. anorg. Chemie **60**, 24 (1908).

Für die Konzentrationen des letztern Systems ist der obere Massstab (Fig. 1) zu gebrauchen.

Wie wir sehen, zeigen die Fliessdrucke (in den Punkten $H =$ ca. 15·5 kg und $N =$ ca. 11·0 kg), welche dem nach der Zusammensetzung isomerer Körper — pC_6H_4ClBr und dem isomorphen Gemisch 50 Mol-% $C_6H_4Cl_2$ + 50 Mol-% $C_6H_4Br_2$ entsprechen, einen bedeutenden Unterschied. Dank diesem Aussehen der Fliessdruckkurven tritt die Individualität der Verbindung pC_6H_4ClBr sehr deutlich hervor. In

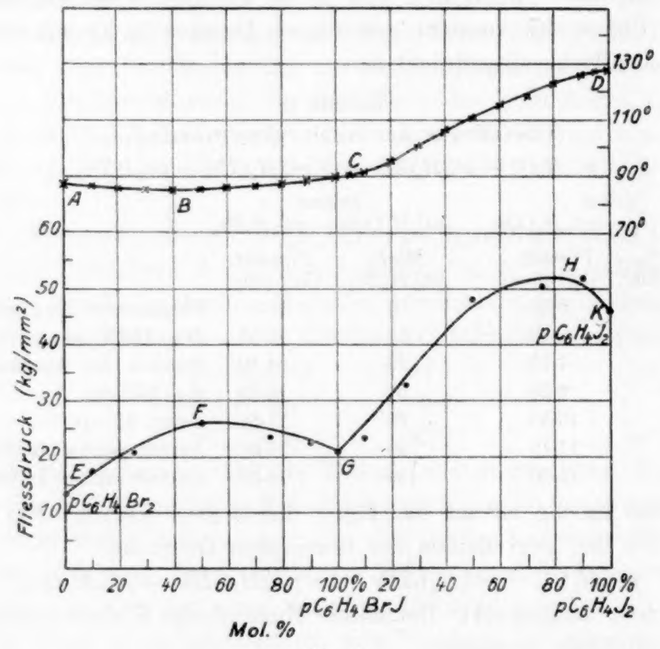


Fig. 3.

einer noch schärfern Form kann das Fliessdruckminimum bei den analogen isomorphen Gemischen, welche durch Zusammenschmelzen von pC_6H_4BrJ mit $pC_6H_4Br_2$ und $pC_6H_4J_2$ gebildet werden, beobachtet werden.

2. Systeme $pC_6H_4Br_2 - pC_6H_4BrJ$ und $pC_6H_4BrJ - pC_6H_4J_2$.

Die Fähigkeit der Verbindung pC_6H_4BrJ, kontinuierliche feste Lösungen mit pC_6H_4BrJ und $pC_6H_4J_2$ zu bilden, ist aus den entsprechenden Schmelzbarkeitskurven (N. Nagornow) ABC und CD deutlich zu ersehen (Fig. 3).

Das erste isomorphe Gemisch hat ein charakteristisches Schmelz-

punktsminimnm B, das 85·1° und ca. 60 Mol-% $pC_6H_4Br_2$ entspricht. Beim Punkt C, welcher der Verbindung pC_6H_4BrJ entspricht, hat die Kurve den Krümmungspunkt und verläuft nun horizontal.

Die Fliessdrucke dieser isomorphen Gemische sind in der Tabelle 3 wiedergegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt (die Kurven EFG und GHK).

Tabelle 3.

Fliessdrucke der isomorphen Gemische,

$pC_6H_4Br_2 - pC_6H_4BrJ$ und $pC_6H_4BrJ - pC_6H_4J_2$.

System $pC_6H_4Br_2 - pC_6H_4BrJ$		System $pC_6H_4BrJ - pC_6H_4J_2$		
Mol-% pC_6H_4BrJ	Fliessdr. (kg/qmm)	Mol % $pC_6H_4J_2$	Fliessdr. (kg/qmm)	
0	13·5	0	21·0	Durchmesser des Gefässes
10	17·3	10	23·4	$D = 8·66$ mm
25	20·7	25	32·8	Durchm. der Ausflussöffnung
50	25·9	50	48·0	$d = 2·81$ mm
75	23·45	75	50·5	Ausflussgeschwindigkeit
90	22·65	90	51·7	des festen Strahls
100	21·0	100	45·7	= 2·745 mm/Minute

Die geringen Mengen des $pC_6H_4J_2$, die uns zur Verfügung standen, veranlassten uns, die Messungen nunmehr in einem andern Gefäss zu machen.

Der Durchmesser D des Presskolbens war jetzt nur 8·66 mm, der Durchmesser der Ausflussöffnung blieb jedoch derselbe = 2·81 mm. Je kleiner das Verhältnis D/d, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, wird, desto geringer werden die Fliessdrucke. Infolgedessen ist die Zahl für $pC_6H_4Br_2$ in Tabelle 3 (wo $D/d = 3·036$ ist) kleiner als die entsprechende Zahl der Tabelle 2, die bei Beobachtungen gefunden wurde, bei denen $D/d = 5·43$ war.

Die Kurven EFG und GHK (Fig. 3) haben deutliche Maxima F, bzw. H und entsprechen den isomorphen Gemischen:

$$pC_6H_4Br_2 - pC_6H_4BrJ \text{ und } pC_6H_4BrJ - pC_6H_4J_2.$$

Der Punkt F (25·9 kg) liegt bedeutend höher, als G (21·0 kg). Infolgedessen bestätigt die Lage des Minimums G die Existenz der Verbindung pC_6H_4BrJ noch anschaulicher, als es für den Stoff pC_6H_4ClBr (analoge Kurve der Fig. 2) geschehen ist.

3. System $pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClJ$.

Als Ergänzung der vorhergehenden Messungen wollen wir auch die Resultate der Beobachtung des isomorphen Systems:

$$pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClJ$$

hier anführen.

Fig. 4 zeigt die Schmelzkurve ABC, die von N. Nagornow studiert wurde. Gleich der analogen Kurve ABC (in Fig. 3) kann sie dem dritten Typus der Rozeboomschen Klassifikation der festen Lösungen zugerechnet werden.

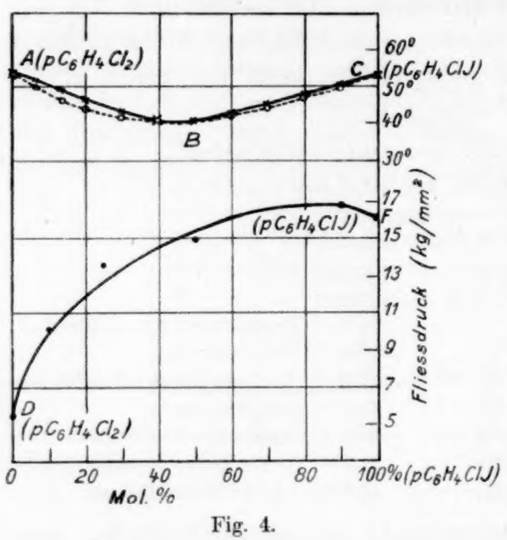


Fig. 4.

Die entsprechenden Fliessdrucke sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Als Messinstrument diente das Gefäss mit $D = 15{\cdot}25$ mm und $d = 2{\cdot}81$ mm.

Auch für dieses System gibt die graphische Darstellung eine Kurve DF (Fig. 4) mit dem Maximum (16·8 kg bei ca. 90 Mol-% C_6H_4ClJ), das den kontinuierlichen isomorphen Gemischen eigen ist.

Tabelle 4.

Fliessdrucke des isomorphen Gemisches,

$pC_6H_4Cl_2 - pC_6H_4ClJ$.

Mol-% pC_6H_4ClJ	Fliessdruck kg/qmm	
0	5·50	Durchmesser des Gefässes
10	10·70	$D = 15{\cdot}25$ mm
25	13·50	Durchmesser der Ausflussöffnung
50	15·00	$d = 2{\cdot}81$ mm
90	16·83	$T = 15$—$16°$
100	16·20	Ausflussgeschwindigkeit des festen Strahls = 7·36 mm/Minute

Auf Grund der Resultate obiger Untersuchung muss man zu der Überzeugung gelangen, dass man in der Messung der Fliessdrucke eine sehr empfindliche Methode hat zum Auffinden bestimmter chemischer Verbindungen im homogenen festen Medium, welches dem isomorphen Gemisch eigen ist. Solchen Verbindungen entsprechen die relativen Minima der Fliessdruck-, bzw. Härtekurve.

St. Petersburg, Polytechn. Institut.
Laboratorium für allg. Chemie. 24. Febr. 1910.

Eine quantitative Untersuchung der Zusammensetzung des Kalomeldampfes[1]).

Von

Alexander Smith und Alan W. C. Menzies.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 10.)

Die Dampfdichte des Kalomeldampfes entspricht den Formeln $HgCl$ oder $Hg + HgCl_2$. Odling[2]) bewies durch die Amalgamierung von Blattgold die Gegenwart von Quecksilber. V. Meyer und Harris[3]) trennten Quecksilber vom Kalomeldampf durch Diffusion und fanden ferner, dass festes Kaliumhydroxyd in dem Dampfe sich gelb färbte (HgO). Diffusion würde aber natürlich eine Dissociation, selbst eine ganz beschränkte, erhöhen. Auch würde selbst ein reines Merkurosalz sicherlich bei 240—260° eine Bildung von Quecksilberoxyd veranlassen, da Quecksilberoxydul bei dieser Temperatur unbeständig ist. Es ist daher durchaus nicht gerechtfertigt, aus diesen qualitativen Versuchen den quantitativen Schluss zu ziehen, dass der Dampf vollständig dissociiert ist, wie es Harris und V. Meyer und mit ihnen viele Chemiker getan haben. Das Verhältnis zwischen Kalomel ($HgCl$) und seinen Dissociationsprodukten ($Hg + HgCl_2$) ist also erst festzustellen.

Der Dampf besteht aus höchstens drei Stoffen, die durch folgendes Gleichgewicht miteinander verknüpft sind:

$$\text{Kalomel (fest)} \rightleftarrows 2\,HgCl \rightleftarrows Hg + HgCl_2.$$

Zur experimentellen Lösung des Problems genügt es, drei Reihen von Messungen in demselben Temperaturgebiet zu machen: 1. der Dampfdruck des Kalomels ($P_{\text{Kalom.}}$), 2. der Dampfdruck des Quecksilbers ($P_{\text{Merk.}}$), 3. der Dampfdruck einer Mischung von Kalomel und Queck-

---

[1]) Vorgetragen am 30. Dez. 1909 in der Amer. Chem. Soc., in deren „Journal" die ausführlichere Abhandlung erscheinen wird.

[2]) Journ. Chem. Soc. **3,** 211.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27,** 1842 (1894).

silber ($P_{\text{Misch.}}$). Im Falle die Dissociation zu vernachlässigen ist, haben wir:

$$P_{\text{Misch.}} = P_{\text{Kalom.}} + P_{\text{Merk.}}, \tag{1}$$

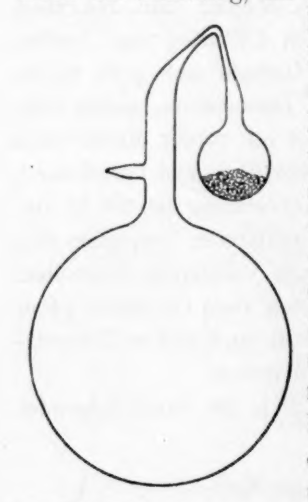
und im Falle vollständiger Dissociation:

$$P_{\text{Misch.}} = P_{\text{Merk.}} + p'_{\text{Sublim.}} = P_{\text{Merk.}} + \frac{(^1/_2 P_{\text{Kalom.}})^2}{P_{\text{Merk.}}}. \tag{2}$$

Wenn einer von diesen beiden Grenzfällen den Tatsachen entspricht, so können die Dampfdrucke der Mischung einerseits aus den Dampfdrucken des Quecksilbers und Kalomels berechnet und anderseits direkt beobachtet werden. Falls undissociiertes Kalomel (*HgCl*) vorhanden ist, so kann sein Partialdruck ($p_{\text{Kalom.}}$) aus den Beobachtungen berechnet werden:

$$p_{\text{Kalom.}} = P_{\text{Kalom.}} - 2\,P_{\text{Merk.}} + 2\sqrt{(P_{\text{Misch.}} - P_{\text{Kalom.}})\,P_{\text{Merk.}}}. \tag{3}$$

Die erste Annahme führt zu dem grössten Wert für den Dampfdruck der Mischung, die zweite zu dem kleinsten. Bei Ausführung der Messungen zeigte es sich jedoch, dass der Druck der Mischung noch kleiner war, als nach der zweiten Annahme zu erwarten wäre. Dies konnte durch die Annahmen gedeutet werden, dass die Dichte des gesättigten Quecksilberdampfes, des gesättigten Kalomeldampfes oder des gemischten Dampfes abnorm hoch wären. Oder man konnte eine Dampfdruckerniedrigung des Quecksilbers in der Mischung, infolge von Auflösung des Kalomels in Quecksilber annehmen. Die Dichten wurden gemessen[1]) und die normalen Werte gefunden Es wurde ferner ermittelt, dass der Kalomeldampf vom Quecksilber in der Tat gelöst wird, und die Löslichkeit wurde gemessen. Nimmt



[1]) Die Dichte des gesättigten Dampfes wurde aus dem Gewichtsverlust einer kleinen Kugel bestimmt, die mit einer grössern verbunden war (Fig. 1). Der ganze evakuierte Apparat wurde geschlossen in ein gut durchgerührtes Bad der geschmolzenen Alkalinitrate getaucht und dann die Temperatur auf den gewünschten Punkt eingestellt. Die Kugeln wurden dann in der Weise gehoben, dass der Ellbogen des umgebogenen kapillaren Halses beim Auftauchen aus der Flüssigkeit sofort auf eine sorgfältig eingestellte Stichflamme traf und zugeschmolzen wurde. Unsere Versuchsmethode unterschied sich von Jewetts [Phil. Mag. [6] 4, 546 (1902)], in folgenden Punkten: 1. Wir verwendeten ein gerührtes Flüssigkeitsbad an Stelle eines Luftbades, wobei eine gleichmässige Verteilung der Temperatur erzielt wird. 2. Der

man als Formel für den gelösten Kalomel *HgCl* (nicht Hg_2Cl_2) an, so beweisen die weiter unten angegebenen, berechneten Resultate mit überraschend genauer Übereinstimmung, dass der Kalomeldampf vollständig dissociiert ist.

Die Dampfdrucke wurden sämtlich mit dem statischen Isoteniskope und nach der in unsern frühern Arbeiten über Wasser[1]) und Quecksilber[2]) beschriebenen Anordnung gemessen. Die folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse. Es bedeuten (1) Temperatur, (2) Löslichkeit von Kalomel in Quecksilber, ausgedrückt durch Mole *Hg* auf ein Mol *HgCl*, (3) $P_{Merk.}$, (4) Dampfdruck des Quecksilbers, korrigiert wegen der Erniedrigung durch den gelösten Kalomel, (5) $P_{Kalom.}$, (6) $P_{Misch.}$, unter der Annahme vollständiger Dissociation berechnet, (7) $P_{Misch.}$, beobachtet, (8) Abweichung zwischen (6) und (7):

1 t	2 Löslichkeit	3 $P_{Merk.}$	4 $P_{Merk.}$ erniedrigt	5 $P_{Kalom.}$	6 $P_{Misch.}$ ber.	7 $P_{Misch.}$ beob.	8 Δ
360°	39·6	802·6	782·8	434	843·0	843·6	+ 0·6
365	32·6	876·7	850·6	491	921·5	924·9	+ 3·4
370	29·3	956·2	924·7	556	1008·3	1013·0	+ 4·7
375	27·3	1041·6	1004·8	630	1103·6	1108·4	+ 4·9
380	26·2	1133·0	1091·4	712	1207·5	1211·1	+ 3·6
385	25·6	1230·9	1184·6	805	1321·3	1321·7	+ 0·4
390	25·4	1335·4	1284·8	906	1444·5	1441·4	— 3·4
395	25·2	1447·0	1391·8	1017	1577·6	1570·8	— 6·8
400	25·1	1566·1	1506·1	1135	1719·9	1713·4	— 6·5

Die Abweichungen von den theoretischen Werten [Gleichung (2), Annahme vollständiger Dissociation] liegen zwischen 6·8 mm und 0·4 mm. Die Summe der Abweichungen bei neun Temperaturen beträgt — 3·7 mm. Die durchschnittliche Abweichung beträgt nur — 0·4 mm oder ungefähr $^1/_{30}$ %, liegt also weit innerhalb der Fehlergrenzen so schwieriger Messungen.

Eine unabhängige vorläufige Bestimmung der Dampfdrucke mit einem Quecksilberthermometer und einem einfachen untergetauchten

---

Apparat wurde vor Eintritt der geringsten Temperaturänderung zugeschmolzen. Letztere Vorsichtsmassregel ist sehr nötig, denn Kugeln von verschiedenartigem Stoffinhalt und verschiedener Grösse kühlen sich ungleichmässig ab, und ein Überdestillieren durch ein offenes Verbindungsrohr ist während der Abkühlung kaum zu vermeiden.

[1]) Ann. d. Physik [4] **33**, 971; Journ. Amer. Chem. Soc., **32**, 1412.

[2]) Ann. d. Physik [4] **33**, 979; Journ. Amer. Chem. Soc., **32**, 1434.

Kugelapparat[1]) führte zu Resultaten, die fast genau so gut übereinstimmten (durchschnittliche Abweichung — 3·3 mm).

Die Ergebnisse zeigen:

1. dass der Dampf lediglich aus Quecksilber und Sublimat zusammengesetzt ist, und sowohl $HgCl$ als Hg_2Cl_2 abwesend sind;

2. dass sich Kalomel in Quecksilber entsprechend der Formel $HgCl$ auflöst;

3. dass das Isoteniskop zur quantitativen Erforschung chemischer Probleme geeignet ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 500 (1910)].; Journ. Amer. Chem. Soc., **32**, 907. Für ein auf demselben Prinzip funktionierendes dynamisches Isoteniskop, vgl. ebenda **32**, 1448; Ann. d. Physik [4] **33**, 989.

Die Universität Chicago.

Über die stereochemische Spezifizität der Katalysatoren (Herrn Fajans zur Antwort).

Von

L. Rosenthaler.

(Eingegangen am 5. 1. 11.)

Nachdem Herr Fajans die Unrichtigkeit seiner Ansicht über die Bildung des *d*-Benzaldehydcyanhydrins zugegeben hat, möchte ich zur Vermeidung von Missverständnissen und ohne auf Dinge einzugehen, die nicht unmittelbar zur Diskussion stehen, nur noch auf folgendes hinweisen:

1. Man könnte aus der Antwort des Herrn Fajans den Schluss ziehen, als ob er zuerst darauf aufmerksam gemacht hätte, dass die Vorgänge im System Benzaldehyd—Blausäure—Emulsion „das Resultat einer ungleichen Beeinflussung der Bildungs-, bzw. Zerfallsgeschwindigkeit der beiden antipodischen Benzaldehydcyanhydrine" seien. Ich habe indes bereits in meiner ersten Abhandlung über durch Enzyme bewirkte asymmetrische Synthesen diesen Fall ins Auge gefasst[1]) und habe dann in der zweiten Abhandlung ausführlich den Fall erörtert, ob nicht das *d*-Benzaldehydcyanhydrin durch ungleiche Zersetzungsgeschwindigkeit der beiden Antipoden entsteht[2]). Ich habe aber damals schon experimentell gezeigt, dass diese Möglichkeit nicht zutreffen konnte. Meine Versuche konnten deshalb von Herrn Fajans nicht als Stütze für seine Hypothese herangezogen werden.

2. Völlig einverstanden bin ich mit Herrn Fajans darin, dass auch die Kinetik und das Gleichgewicht der Reaktion eines eingehenden Studiums bedarf. Nur bin ich der Ansicht, dass eine derartige Untersuchung einen völligen Einblick in die Verhältnisse nur gewährt, wenn vorher zwei andere Arbeiten erledigt sind, nämlich: I. die Untersuchung des Emulsins mit dem Ziele, eine Trennung seiner verschiedenen Bestandteile durchzuführen, so dass dann die Untersuchung mit einheitlich wirkenden Präparaten vorgenommen werden kann; eine Arbeit, mit der ich in den letzten zwei Jahren beschäftigt war. II. Die Bestimmung der spezifischen Drehung des *d*-Benzaldehydcyanhydrins und anderer optischaktiver Oxynitrile. Auch diese Arbeit ist zurzeit in Angriff genommen.

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **14**, 253, Anm. 1 (1908).

[2]) Biochem. Zeitschr. **17**, 267 (1909).

Strassburg i. E.,
Pharmazeutisches Institut der Universität.

Am 1. März 1911 verschied im 59. Lebensjahre

JACOBUS HENRICUS VAN'T HOFF

Allen Gebieten der allgemeinen Chemie hat er mit schöpferischer Genialität grundlegende und weitreichende Gedanken gegeben, welche bestimmend für sie nach Form und Inhalt geworden sind.

Die Zeitschrift für physikalische Chemie hat von Anbeginn sich mit seinem Namen schmücken dürfen.

Über die Leitfähigkeit und Dissociation von Natriumhydrosulfit und hydroschwefliger Säure im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffverbindungen.

Ein Beitrag zur Dissociation ternärer Elektrolyte.

Von

Karl Jellinek.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 1. 11.)

Im Verlaufe einer ausgedehnten Experimentaluntersuchung über die physikalische Chemie des Natriumhydrosulfits[1]) ($Na_2S_2O_4$) untersuchte ich auch die Leitfähigkeit und Dissociation dieses so ausserordentlich zersetzlichen und oxydabeln und darum schwierig zu behandelnden Salzes und seiner Säure.

I. Leitfähigkeit von wässerigen Natriumhydrosulfitlösungen. Herstellung und Reinheit des Präparats.

Das verwendete Präparat wurde in sorgfältigster Weise nach einer von mir in der Zeitschr. f. anorg. Chemie (loc. cit.) beschriebenen Methode wasserfrei ($Na_2S_2O_4$) hergestellt und mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (loc. cit.) unter Luftausschluss analysiert. Das Präparat hatte einen Gehalt von 98·2% und behielt diesen Gehalt während der ganzen Zeit der Leitfähigkeitsmessungen ($1^1/_2$ Monate) bei. Die Verunreinigungen sind Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ und Na_2SO_4, also nur Salze von sehr ähnlicher Leitfähigkeit, so dass der verursachte Fehler nur gering ist.

Apparatur.

Das Leitfähigkeitsgefäss (Fig. 1) war ein dickwandiges, unten zugeschmolzenes Glasrohr von 4·5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe. In der untern Hälfte desselben befanden sich zwei sorgfältig platinierte Platinbleche (3·5 × 2·5 cm), die durch je drei Einschmelzglasstreben in

[1]) Siehe meine Abhandlungen: Zeitschr. f. anorg. Chemie **70**, 93—134 (1911); Zeitschr. f. Elektroch. im Druck, und meine Monographie (Teil I) in Ahrens, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge im Druck.

ihrer Lage fixiert waren. Das oberste Einschmelzglas führte einerseits den Platinzuleitungsdraht der Elektrode zu, anderseits ihn durch die Gefässwandung durch und in ein Ansatzrohr ein, wo er endete. Durch Quecksilber, das in die Ansatzröhre gegossen wurde, und gut amalgamierten Kupferdraht wurde die Verbindung mit der Wheatstoneschen Brücke hergestellt. Das Leitfähigkeitsgefäss wurde durch einen gut dichtenden Gummistopfen abgeschlossen, der ein Gasein- und -ableitungsrohr, ein dickes Einfüllrohr und endlich eine Rührerführung trug. Durch die Rührerführung ging ein kleiner Rührer, der an der Achse paarweise übereinander angeordnete Schaufeln trug (Gesamtdurchmesser ca. 1·5 cm). Der Rührer wurde mittels eines Heissluftmotors in regelmässige Rotation versetzt. Das Leitfähigkeitsgefäss befand sich in einem Temperaturbade, das auf verschiedene

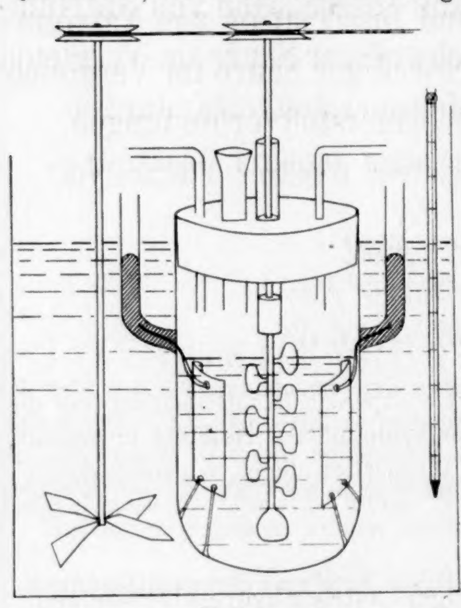


Fig. 1.

Temperaturen genau eingestellt werden konnte. Das zur Messung dienende Thermometer war in Fünftelgrade eingeteilt. Die Messanordnung war im übrigen die übliche von Kohlrausch angegebene Wheatestonesche Brückenanordnung. Als Stromquelle diente ein Akkumulator, dessen Gleichstrom durch ein Induktorium (Hugershoff-Leipzig) in Wechselstrom verwandelt wurde. Der Vergleichswiderstand war ein auf 1 Promille genauer Widerstandskasten von insgesamt 11111 Ω von der Firma Dr. Rudolf Franke-Hannover. Die Walzenbrücke stammte von der Firma Keiser & Schmidt-Berlin. Als Nullinstrument diente ein Telephon.

Arbeitsweise.

Zunächst musste aus dem Leitfähigkeitsgefäss sorgfältig alle Luft entfernt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Rührer samt Rührerführungsrohr aus dem Stopfen herausgenommen, was bequem geschehen konnte, ohne die Rührerscheibe abzunehmen. Das Loch im Gummistopfen wurde einfach so weit (ca. 2 cm) gewählt, dass der ganze Rührer hindurchgezogen werden konnte. Dann wurde das Rührerloch, sowie das

Einfüllrohr durch Gummistopfen, das Gaseinleitungsrohr durch Vakuumschlauch und Quetschhahn geschlossen und mit der Strahlpumpe evakuiert, mit reinem Stickstoff[1]) gefüllt und dies mehrere Male durchgeführt. Dann wurde unter Stickstoffdurchleiten das Rührerführungsrohr samt Rührer wieder eingeführt. Das Rührerführungsrohr von 2 cm Durchmesser trug an seinem untern Ende einen einfach durchbohrten Gummistopfen, der als engere Führung für die Rührerstange diente und den Luftzutritt vollkommen bei hinausströmendem Stickstoff verhinderte. Dann wurde aus einer loc. cit. beschriebenen Messbürette, in die keine Luft kommen konnte, ausgekochtes Wasser in bestimmter Quantität durch das Einfüllrohr einfliessen gelassen, der Temperaturausgleich abgewartet und endlich eine genau abgewogene Quantität des Hydrosulfitpräparats durch das Einfüllrohr eingebracht. Der Rührer bewirkte in sehr kurzer Zeit vollständige Lösung und Ausgleich der Konzentration. Sodann wurde die Messung ausgeführt. Um verschieden konzentrierte Lösungen herzustellen, wurden zum Teil zu den bereits gemessenen Lösungen neue abgewogene Mengen Hydrosulfit hinzugefügt, zum Teil frische Lösungen bereitet.

Versuche mit nicht analysiertem, ausgekochtem Wasser unter CO_2-Atmosphäre bei 18·3°.

Die Feststellung der Leitfähigkeitswerte, die in den stark verdünnten Lösungen sehr diffizil ist, bedurfte erst einer Reihe von Vorversuchen. Ich lasse diese zum Teil weg und bringe davon nur eine Versuchsserie, die mit nicht auf seinen Sauerstoffgehalt geprüftem Wasser unter einer CO_2-Atmosphäre[2]) angestellt wurde. Das Wasser war nicht so sorgfältig ausgekocht, wie bei den weiter unten mitgeteilten definitiven Bestimmungen, immerhin stimmen, mit Ausnahme der verdünntesten Lösungen, die Werte dieser Versuchsserie mit den definitiven nahe überein. Ein etwaiger Sauerstoffgehalt des Wassers kommt in den verdünntesten Lösungen schon sehr in Frage, da infolge der Reaktionen:

$$Na_2S_2O_4 + O = Na_2S_2O_5$$

$$Na_2S_2O_5 + H_2O = 2\,NaHSO_3$$

leicht gut leitende Wasserstoffionen in der Lösung auftreten können, so dass dann zu grosse Leitfähigkeitswerte gefunden werden.

---

[1]) Siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

[2]) Über die Herstellung der reinen CO_2 siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

17*

Widerstandskapazität des Gefässes.

Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde bei 18·6° mit einer gesättigten Gipslösung bestimmt, deren Leitfähigkeit zu 0·001926[1]) angenommen wurde. Ich überzeugte mich, dass durch das Rühren sowie durch mögliche Verschiebungen des Rührers in vertikaler (1 cm) und horizontaler Richtung, die Einstellung auf der Walzenbrücke in extremis um zwei Skalenteile (1000 Skalenteile Gesamtlänge des Messdrahtes) geändert wird. Da man nun den Rührer ziemlich gut in vertikaler Richtung durch Schätzung des Abstandes seines untern Endes vom Boden des Gefässes einstellen kann, und er in horizontaler Richtung nur sehr wenig infolge der Führung verschoben werden kann, so liegen die Fehler infolge Änderung der Widerstandskapazität durch verschiedene Rührerstellung unterhalb der Fehlergrenzen (ca. 0·5%). Die Widerstandskapazität wurde durch Vergleich mit zwei verschiedenen Messwiderständen zu 0·2505 und 0·2502 bestimmt. **Mittel 0·2504.**

Leitfähigkeit des Wassers.

Bei den Bestimmungen dieser Serie wurden 80 ccm ausgekochten Wassers in den mit CO_2 gefüllten Apparat getan und längere Zeit CO_2 über das Wasser geleitet. Dann wurde eine Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit des kohlensäurehaltigen Wassers gemacht. Sie ergab sich bei 17·8° zu $6{\cdot}27 \,.\, 10^{-5}$ rez. Ohm. Dieser Wert wurde bei allen Versuchen von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösungen abgezogen.

Versuchsresultate.

Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Nummer des Versuchs	Temperatur °	g $Na_2S_2O_4$ in 80 ccm H_2O	Mole pro Liter	$\sqrt[3]{m}$ m = Mole pro ccm	$\varkappa \,.\, 10^5$ reziproke Ohm	Molekulare Leitfähigkeit $\Lambda = \frac{\varkappa}{m}$
1	18·8	3·482	1/4	0·0630	2880	115·2
2	18·9	1·741	1/8	0·0500	1643	131·4
3	18·2	0·870	1/8	0·0397	887	141·9
4	18·0	0·435	1/32	0·0315	472	151·0
5	18·3	0·218	1/64	0·0250	247	158·1
6	18·1	0·109	1/128	0·0199	126	161·4
7	18·3	0·0544	1/256	0·0158	66·5	170·0
8	18·3	0·0272	1/512	0·0125	35·9	183·4
9	18·3	0·0136	1/1024	0·0099	19·8	198·1

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 77. Leipzig, B. G. Teubner, 1898.

Die Messreihe wurde bei Versuch 9 angefangen und von einer Lösung zur andern durch Hinzufügung von einer gerade so grossen Menge festen Hydrosulfits, als bereits in ihr vorhanden war, übergegangen. Die Werte von $\varkappa$ sind bereits um den Leitfähigkeitswert des kohlensäurehaltigen Wassers korrigiert. Bei den verdünntesten Lösungen ist zu bemerken, dass innerhalb einiger Minuten nach der Einfüllung die Leitfähigkeit der Lösungen in merkbarer Weise abnimmt, was auf beginnende Zersetzung, sei es durch die CO_2 oder durch das Platinschwarz, schliessen lässt. Doch geht dieses Ansteigen des Widerstandes nur sehr langsam vor sich. Die Minima sind exakt und sehr gut messbar. Fehler in der molekularen Leitfähigkeit, verursacht durch die Ungenauigkeit des Wasserleitfähigkeitswertes sowie durch Oxydation des

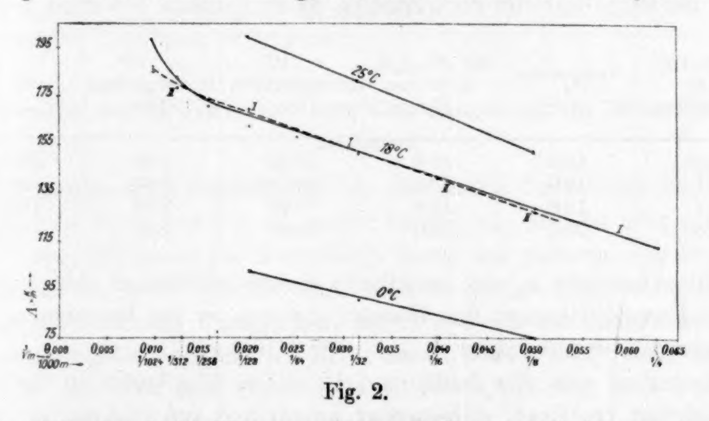


Fig. 2.

Hydrosulfits durch im Wasser gelösten Luftsauerstoff, können in einer Grösse von mehr als 1% erst von Lösung 7 ab eintreten. Reduziert man die Λ-Werte von Versuch 1 und 2 auf die mittlere Temperatur von 18·3° (Änderung der Leitfähigkeit ca. 3% pro Grad, siehe weiter unten) und trägt die Werte in ein Koordinatensystem mit $\sqrt[3]{m}$ als Abszissen, Λ als Ordinaten ein, so erhält man Kurve I von Fig. 2 (die Werte sind durch Punkte bezeichnet). Die Zahl bei Versuch 6 ist etwas zu klein ausgefallen, wie man aus der Zeichnung sieht. Sonst fügen sich alle Werte dem Kurvenzug gut ein. Es handelt sich jetzt nur darum, zu entscheiden, ob dem Wert von Versuch 9 ($^1/_{1024}$-norm. Lösung) so viel Genauigkeit zuzusprechen ist, um die Kurve umbiegen zu lassen, oder ob die letztere geradlinig verlaufen sollte. Da der Leitfähigkeitswert des kohlensäurehaltigen Wassers bei den drei verdünntesten Lösungen schon einen beträchtlichen Bruchteil der Leitfähigkeit ausmacht, so stellte ich zunächst Versuche mit der verdünntesten Lösung ($^1/_{1024}$-norm.) unter

Stickstoff und mit dem gleichen ausgekochten Wasser wie in der eben geschilderten Versuchsserie an.

Leitfähigkeit der $^1/_{1024}$-norm. Lösung bei 18·3° gemessen unter Stickstoff.

Bei diesen Messungen wurde ein neues Leitfähigkeitsgefäss verwendet, dessen Widerstandskapazität wieder mit gesättigter Gipslösung bei 19·2° bestimmt wurde ($\varkappa = 0{\cdot}001950$). Sie ergab sich aus zwei Bestimmungen mit verschiedenen Vergleichswiderständen zu 0·2491 und 0·2496. **Mittel 0·2494.**

Die Versuchsresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2.

Nummer des Versuchs	Temperatur °	mg $Na_2S_2O_4$ in 80 ccm H_2O	$\varkappa_1 \cdot 10^5$ in reziproken Ohm	$\varkappa_2 \cdot 10^5$ in reziproken Ohm	$\Lambda = \frac{\varkappa}{m}$
10	18·5	13·6	19·84	2·08	181·9
11	18·0	13·3	20·74	2·23	193·2
12	19·6	13·6	19·20	2·02	175·9
13	20·4	13·6	21·50	1·98	199·8

Hier bedeutet $\varkappa_1$ die spezifische Gesamtleitfähigkeit der Lösung, $\varkappa_2$ die Eigenleitfähigkeit des Wassers, die von $\varkappa_1$ bei Berechnung von Λ abgezogen werden muss.

Reduziert man alle Zahlen auf 18·3° (ca. 3% Änderung der mol. Leitfähigkeit pro Grad, siehe weiter unten) und auf 13·6 mg, so erhält man die folgenden Zahlen:

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	Λ
10	181
11	199
12	169
13	188
Mittel	184 ± 7 (mittlerer Fehler des Mittels ± 4%)

Wie man sieht, beträgt die Leitfähigkeit des Wassers 10% der Leitfähigkeit der Lösung; da sich aber $\varkappa_2$ auf 10% genau bestimmen lässt (flaches Maximum), so beträgt die Genauigkeit der elektrischen Messung 1%. Die Schwankungen des Λ-Wertes sind nur auf Rechnung des Arbeitens mit der überaus kleinen Substanzmenge zu setzen (Fehler beim Wägen und quantitativen Einbringen der Substanz). Man ist aber

zu dieser Methodik gezwungen, weil Herstellung von grössern Lösungsmengen in andern Gefässen, Einsaugen dieser Lösungen in das Leitfähigkeitsgefäss usw. bei der Zersetzlichkeit der Substanz erheblich komplizierter ist. Durch eine grössere Zahl von Versuchen eliminieren sich die Fehler von selbst. Durch öftere Bestimmung wächst auch die manuelle Fertigkeit, und die Fehler bei dem Operieren mit den kleinen Substanzmengen werden kleiner. Jedenfalls sieht man (in Fig. 2 ist der Mittelwert durch einen Kreis dargestellt), dass durch den Übergang von Kohlensäure zu Stickstoff die Leitfähigkeitswerte der verdünntesten Lösung erheblich herabgedrückt werden. Die Lösungen bleiben unter Stickstoff ganz klar, während unter CO_2 hier und da leichte Schwefeltrübung eintritt. Eine Bestimmung einer etwaigen Zersetzung der Lösungen nach der Messung durch Rücktitration mit $CuSO_4$ ist bei diesen verdünnten Lösungen zu ungenau.

Versuche mit analysiertem, sorgfältig ausgekochtem Wasser unter Stickstoff.

Um nun noch festzustellen, ob die leichte Krümmung der Kurve nach oben, etwa von der $^1/_{256}$-norm. Lösung ab, reell ist oder eventuell durch eine Oxydation des Hydrosulfits durch den gelösten Sauerstoff vorgetäuscht ist, stellte ich mir eine Probe sorgfältigst ausgekochten, unter Stickstoff erkalteten Wassers her, das in 100 ccm nur mehr 0·0449 ccm Sauerstoff gelöst enthielt[1]). Mit diesem Wasser und einer zweiten Portion von etwa dem gleichen Gehalt stellte ich eine neue Versuchsserie an, deren Zahlen die genauesten sind.

Versuchsresultate bei 18·3°.

Um jegliche Fehler durch Zersetzung von früher gemessenen Lösungen zu vermeiden, wurde nun jede Lösung durch Abwägen für sich frisch hergestellt und gemessen. Versuche 14 bis 20 sind mit einem Leitfähigkeitsgefäss von der Widerstandskapazität 0·1952 (Eichung mit Gipslösung bei 18·6°; $\varkappa = 0{\cdot}001920$), die Versuche 21 bis 25 mit dem bereits erwähnten Gefäss von der Kapazität 0·2494 gemessen.

Die Versuchsresultate zeigt die folgende Tabelle.

Unter $\varkappa_1$ ist wieder die spezifische Gesamtleitfähigkeit der Lösung verzeichnet, unter $\varkappa_2$ die davon abzuziehende des Wassers.

---

[1]) Über die Analyse des ausgekochten Wassers siehe Zeitschr. f. anorg. Chemie loc. cit.

Tabelle 4.

Nummer des Versuchs	Temperatur °	g $Na_2S_2O_4$ in 90 ccm H_2O	Mole pro Liter	$\varkappa_1 \cdot 10^5$ reziproke Ohm	$\varkappa_2 \cdot 10^5$ reziproke Ohm	$\Lambda = \frac{\varkappa}{m}$ mol. Leitfähigkeit
Gefäss mit $C = 0.1952$ 14	18·0	1·9584	$^1/_8$	1581	1·51	126·5
15	18·2	0·9792	$^1/_{16}$	879·6	1·51	140·5
16	18·4	0·4896	$^1/_{32}$	474·4	1·51	151·4
17	17·8	0·2448	$^1/_{64}$	250·0	1·51	159·1
18	17·2	0·1224	$^1/_{128}$	132·7	1·51	167·9
19	18·0	0·1224	$^1/_{128}$	129·6	1·91	163·5
20	18·4	0·0612	$^1/_{256}$	70·4	2·62	173·4
		g $Na_2S_2O_4$ in 80 ccm H_2O				
Gefäss mit $C = 0.2494$ 21	18·0	0·0544	$^1/_{256}$	69·33	1·81	172·8
22	17·8	0·0272	$^1/_{512}$	36·86	1·86	179·3
23	18·5	0·0272	$^1/_{512}$	37·93	1·89	184·5
24	18·6	0·0136	$^1/_{1024}$	20·32	1·91	188·5
25	18·3	0·0136	$^1/_{1024}$	20·07	1·93	185·8

In der folgenden Tabelle sind die Messungen auf die Temperatur 18·3° (ca. 3 %ige Änderung der molekularen Leitfähigkeit pro Grad) reduziert und die Mittel aus den entsprechenden Bestimmungen genommen.

Tabelle 5.

Mole pro Liter	Λ	Mittelwerte (Fehler ± 0.5 %)
$^1/_8$	127·7	127·7
$^1/_{16}$	141·0	141·0
$^1/_{32}$	151·0	151·0
$^1/_{64}$	161·5	161·5
$^1/_{128}$	{173·0, 165·0}	169·0
$^1/_{256}$	{173, 174}	173·5
$^1/_{512}$	{182, 183·5}	182·7
$^1/_{1024}$	{187, 186}	186·5

Die Werte sind in Fig. 2 eingetragen (Kreuzchen) und durch die gestrichelte Kurve II verbunden; sie schliesst sich gut an I an; nur die Leitfähigkeiten der beiden verdünntesten Lösungen sind kleiner, so dass die Krümmung der Kurve nur mehr eine sehr mässige ist. Eine Zersetzung ist bei den Lösungen dieser Versuchsserie gänzlich ausgeschlossen, die Lösungen blieben ganz klar und zeigten exakte Minima.

Versuchsresultate bei 0°.

In der gleichen Weise wie bei 18° wurden auch bei 0° (Eis-Wasserbad) in dem Gefäss mit der Kapazität 0·1952 die Leitfähigkeiten gemessen.

Die Daten sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Tabelle 6.

Nr. des Versuchs	g $Na_2S_2O_4$ in 90 ccm H_2O	Mole pro Liter	$\varkappa_1\ 10^5$	$\varkappa_2\ 10^5$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{m}$	Mittel
26	1·958	$^1/_8$	953	1·1	76·25	75·64
27	1·958	$^1/_8$	938	1·1	75·02	
28	0·4896	$^1/_{32}$	284·5	1·1	90·67	90·70
29	0·4896	$^1/_{32}$	284·5	1·1	90·74	
30	0·1224	$^1/_{128}$	81·3	1·0	102·6	102·6

Die Werte sind in der Fig. 2 verzeichnet und geben eine gerade Linie.

Versuchsresultate bei 25°.

In der gleichen Weise wurden Messungen bei 25° vorgenommen, die eine gerade Linie als Kurve ergeben.

Tabelle 7.

Nr. des Versuchs	g $Na_2S_2O_4$ in 90 ccm	Mole pro Liter	$\varkappa_1\ 10^5$	$\varkappa_2\ 10^5$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{m}$
31	1·958	$^1/_8$	1898	1·8	151·8
32	0·4896	$^1/_{32}$	567·8	1·8	181·1
33	0·1224	$^1/_{128}$	157·0	1·8	198·6

Temperaturkoeffizient des molekularen Leitvermögens.

Trägt man die drei gemessenen Temperaturen als Abszissen, die molekularen Leitfähigkeiten für die $^1/_8$-, $^1/_{32}$-, $^1/_{128}$-norm. Lösung als Ordinaten auf, so erhält man drei Kurven (Fig. 3), die nicht genau gerade Linien sind, sondern eine leichte Krümmung nach unten aufweisen.

Man kann den Gang des molekularen Leitvermögens mit der Temperatur durch eine quadratische Gleichung darstellen:

$$\Lambda = \Lambda_0 [1 + c(t - t_0) + c'(t - t_0)^2],$$

die umgeformt ergibt:

$$\frac{1}{\Lambda_0}\frac{\Lambda - \Lambda_0}{t - t_0} = c + c'(t - t_0).$$

Aus den drei Beobachtungen kann man für jede Konzentration c und c' berechnen nach:

$$\frac{1}{\Lambda_0}\frac{\Lambda_{18\cdot3}-\Lambda_0}{t_1-t_0}=c+c'(t_1-t_0),$$

$$\frac{1}{\Lambda_0}\frac{\Lambda_{25}-\Lambda_0}{t_2-t_0}=c+c'(t_2-t_0).$$

woraus folgt:

$$c'=\frac{1}{t_2-t_1}\,\frac{1}{\Lambda_0}\left(\frac{\Lambda_{25}-\Lambda_0}{t_2-t_0}-\frac{\Lambda_{18\cdot3}-\Lambda_0}{t_1-t_0}\right)$$

und:

$$c=\frac{1}{\Lambda_0}\frac{\Lambda_{18\cdot3}-\Lambda_0}{t_1-t_0}-c'(t_1-t_0).$$

Man erhält so folgende Tabelle:

Tabelle 8.

Mole pro Liter	$c \,.\, 10^2$	$c \,.\, 10^4$
$^1/_8$	2·95	4·32
$^1/_{32}$	2·41	5·97
$^1/_{128}$	2·60	4·60

Berechnet man weiter für den Temperaturbereich von 18 bis 25° unter Zugrundelegung geradlinigen Verlaufs die mittlere relative Änderung der molekularen Leitfähigkeit c mit der Temperatur nach dem Ausdruck:

$$c=\frac{1}{\Lambda_{18\cdot3}}\frac{\Lambda_{25}-\Lambda_{18\cdot3}}{6\cdot7},$$

so erhält man folgende Zahlen:

Tabelle 9.

Mole pro Liter	c
$^1/_8$	0·0286
$^1/_{32}$	0·0305
$^1/_{128}$	0·0281

Wie man sieht, ändert sich in beiden Tabellen der Temperaturkoeffizient c nur wenig mit der Konzentration. Auffällig ist jedoch sein grosser Wert und ebenso der grosse Wert des quadratischen Temperaturkoeffizienten c'. Der geradlinige Temperaturkoeffizient c zwischen 0 und 18° nach der Formel:

$$c=\frac{1}{\Lambda_{18\cdot3}}\frac{\Lambda_0-\Lambda_{18\cdot3}}{18\cdot3}$$

hat folgende Werte:

Tabelle 10.

Mole pro Liter	c
$^1/_8$	— 0·0223
$^1/_{32}$	— 0·0218
$^1/_{128}$	— 0·0211
Mittel	— 0·0217

Er hat normale Grösse und ändert sich wenig mit der Konzentration.

Berechnung der molekularen Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung nach der Ostwaldschen Regel.

Ostwald[1]) ermittelte eine empirische Gesetzmässigkeit für die Veränderung der Äquivalentleitfähigkeit von stark dissociierten Salzlösungen mit der Verdünnung, welche lautet:

$$\mu_\infty - \mu_v = n_1 n_2 C_v = d_v,$$

wo μ_∞ und μ_v die Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung und beim Volumen v sind, während n_1 die Wertigkeit des Anions, n_2 die des Kations und endlich C_v eine Grösse bedeutet, die für Salze der verschiedensten Zusammensetzung annähernd gleich und eine Funktion der Verdünnung ist.

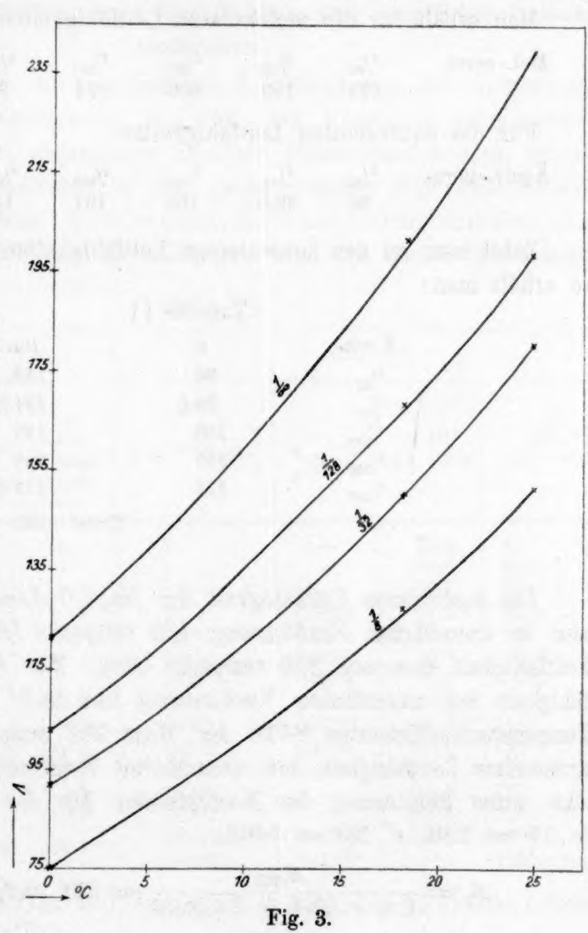


Fig. 3.

Bredig[2]) hat nun die Werte von d_v bei 25° für die Verdünnungen $v = 32$ bis $v = 1024$ und für die verschiedenen Wertigkeitsprodukte $n_1 n_2$ aus den Leitfähigkeitswerten von 250 Salzen berechnet. Da das Na-Ion einwertig, das $\overline{S_2O_4}$-Ion zweiwertig ist, so ist das Produkt $n_1 n_2$ für das Hydrosulfit gleich 2; für dieses Wertigkeitsprodukt erhält man nach Bredig, wenn man seine

[1]) Literatur siehe G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 197 (1894).
[2]) Loc. cit.

Zahlen (reziproke Quecksilbereinheiten) durch Multiplikation mit 1·063[1]) in reziproke Ohm verwandelt, folgende d_v-Werte:

Wertigkeit	*Entfernung vom Grenzwert*					
$n_1\, n_2$	d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
2	(27)	22	17	13	8·5	6

Um nun μ_∞ für das Hydrosulfit zu berechnen, muss man aus den molekularen Leitfähigkeiten bei 18·3°, die äquivalenten Leitfähigkeiten bei 25° mittels des eben gefundenen Temperaturkoeffizienten (0·028) ermitteln.

Man erhält für die molekularen Leitfähigkeiten bei 25° die Werte:

Mol.-norm.	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	$^1/_{1024}$	
	192	199	206	214	222	reziproke Ohm

Für die äquivalenten Leitfähigkeiten:

Äquiv.-norm.	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	$^1/_{256}$	$^1/_{512}$	
	96	99·5	103	107	111	reziproke Ohm

Zählt man zu den äquivalenten Leitfähigkeiten die d_v-Werte hinzu, so erhält man:

Tabelle 11.

Norm.	μ	μ_∞
$^1/_{32}$	96	(123)
$^1/_{64}$	99·5	121·5
$^1/_{128}$	103	120
$^1/_{256}$	107	120
$^1/_{512}$	111	119·5
	Mittel	120 ± 0·5 (mittlerer Fehler ca. 0·5 %)

Die äquivalente Leitfähigkeit der $Na_2S_2O_4$-Lösung bei 25° beträgt also in unendlicher Verdünnung 120 reziproke Ohm, die molekulare Leitfähigkeit demnach 240 reziproke Ohm. Für die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und 18·3° folgt mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten 0·028 der Wert 202 reziproke Ohm, für die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und 0° ergibt sich unter Benutzung der Koeffizienten für die $^1/_{128}$-norm. Lösung ($c\,.\,10^2 = 2{\cdot}60$, $c'\,.\,10^4 = 4{\cdot}60$):

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda_{18\cdot3}}{1 + c\,.\,18{\cdot}3 + c'\,.\,(18{\cdot}3)^2} = 124 \text{ reziproke Ohm.}$$

Es ergibt sich also die Zusammenstellung:

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 10. Aufl., S. 373, Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner 1905.

Tabelle 12.

Temperatur	Molekulare Leitfähigkeit Λ_∞	
0°	122	reziproke Ohm
18·3	202	
25·0	240	

Da die Anwendung der Ostwaldschen Regel auf die verschiedenen Verdünnungen Werte für Λ_∞ ergibt, die alle nahe dem Mittelwert liegen, also dieser grosse Sicherheit besitzt, so sehe ich von einer Anwendung anderer Extrapolationsfermeln für Λ_∞ ab[1]).

Vergleich der Leitfähigkeiten der Natriumsalze von Schwefelsauerstoffsäuren.

Ich stelle nun die äquivalenten Leitfähigkeiten der Natriumsalze von Schwefelsauerstoffsäuren bei 25° zum Vergleich nebeneinander (von Natriumsalzen organischer Derivate dieser Säuren sehe ich ab). Die Werte sind teilweise in den gebräuchlichen Nachschlagewerken (Landolt-Börnstein, Kohlrausch-Holborn) nicht enthalten, zum Teil sind sie auf 25° und auf reziproke Ohm aus Quecksilbereinheiten umgerechnet:

Tabelle 13.

Na_2SO_3 [2])			Na_2SO_4 [3])			
v Volumen eines Äquival. in Litern	μ rez. Ohm	μ_∞ nach *Bredigs* Regel	$\eta = 1000 = \frac{1}{v}$	$\sqrt[3]{\eta}$	μ 18° rez. Ohm	μ 25° rez. Ohm
0·25	27·4	—	2	—	40·0	47
0·50	42·2	—	1	—	50·8	60
1·00	53·9	—	0·5	—	59·7	70
2	64·1	—	0·20	0·0584	71·4	83·5
4	72·9	—	0·10	0·0464	78·4	92
8	79·9	—	0·05	0·0368	83·9	98
16	87·9	—	0·02	0·0271	91·9	107·5
32	94·5	121·5	0·01	0·0216	96·8	113
64	101·3	123·3	0·005	0·0170	100·8	118
128	106·5	123·5	0·002	0·0126	104·8	123
256	110·7	123·7	0·001	0·0100	106·7	125
512	113·2	121·7	0·0005	—	108·3	127
1024	114·6	120·6	0·0002	—	109·6	128
∞	Mittel	122·4	0·0001	0·0046	110·5	130
			0·0000	0·0000	—	135 extrapol.

[1]) Vgl. Kohlrausch-Holborn, S. 107 u. Kohlrausch, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 333—344 (1907).

[2]) Barth, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 184 (1892); Abegg, Handb. d. anorg. Chemie II, 1, S. 263 b. S. Hirzel, Leipzig 1908.

[3]) Kohlrausch-Grüneisen, Berl. Sitz.-Ber. 1904, 1215.

Tabelle 14.

$Na_2S_2O_3$ [1]			$Na_2S_2O_4$		$Na_2S_2O_6$ [2]			
v	μ in Queck-silber-einheiten	μ rez. Ohm	v	μ rez. Ohm	v	μ in Queck-silber-einheiten	μ rez. Ohm	
32	101·1	107	4	77	16	100·7	107·4	*J. Meyer*
64	107·6	114	8	84	32	109·6	116	
128	113·0	120	16	90	64	116·1	123	
256	117·4	124	32	96	128	120·6	128	
512	120·0	127	64	99·5	256	123·4	131	*Ostwald*
1024	120·2	127	128	103	512	126·7	134	
∞	128	136	256	107	1024	130·4	137	
			512	111	∞	135·6	144	
			∞	120				

Bei Na_2SO_4 habe ich zwecks Eintragung in die Kurvenzeichnung $\sqrt[3]{\eta}$ berechnet, ferner sind aus den Leitfähigkeiten bei 18°, die bei 25° mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten 0·024[3]) ermittelt. Bei $Na_2S_2O_3$ sind die Werte Hollemanns durch Erhöhung um 6% aus Quecksilbereinheiten in reziproke Ohm umgewandelt. Bei $Na_2S_2O_4$ sind die Werte, wie bereits erwähnt, teilweise direkt bei 25° gemessen, zum Teil sind sie mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten 0·028 aus den Werten bei 18·3° berechnet. Bei $Na_2S_2O_6$ endlich sind wieder die Werte Ostwalds in reziproke Ohm umgewandelt. Für $Na_2S_2O_5$ sind Werte von Walden[4]) ermittelt worden, die ich aber wegen der Zersetzlichkeit des Salzes nicht heranziehe. Da von Polythionsäurederivaten[5]), und von denen der $H_2S_2O_8$[6]) nicht die Natriumsalze, sondern nur die Kaliumsalze gemessen sind, habe ich mangels direkter Vergleichbarkeit nicht ihre Leitfähigkeiten, sondern nur die Beweglichkeiten der Anionen (siehe unten) herangezogen. Trägt man sich der Übersichtlichkeit halber alle Werte in ein Koordinatensystem ein (Fig. 4) mit der $\sqrt[3]{\eta}$ als Abszisse und den μ-Werten als Ordinate, so erhält man fünf, im grossen und ganzen parallele, nahe gerade Kurven, die sämtlich bei grösserer Verdünnung eine leichte Krümmung nach oben zeigen. Dieses Verhalten unterscheidet die Salze dieses Typus (ein-

[1]) Hollemann, Rec. trav. Chim. des Pays-Bas **14**, 80 (1895). Breslau 1903.
[2]) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 106 (1887), ferner J. Meyer, Habil.-Schrift S. 18.
[3]) Kohlrausch, Berl. Sitz.-Ber. 1901, 1026; 1902, 572.
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 529 (1887).
[5]) Hertlein, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 287—317 (1896).
[6]) Möller, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 554 (1893).

wertiges Kation — zweiwertiges Anion) von dem Verhalten der Salze vom Typus *NaCl* (einwertiges Kation — einwertiges Anion), die eine genau gerade Linie geben, und von den Salzen vom Typus $MgSO_4$ (zweiwertiges Kation — zweiwertiges Anion), die bei zunehmender Verdünnung eine starke Krümmung nach oben zeigen. Was nun die Reihenfolge der Leitfähigkeiten der verschiedenen herangezogenen Natriumschwefelsauerstoffverbindungen anlangt, so sieht man etwaige Regelmässigkeiten am besten bei den Leitfähigkeiten im unendlich verdünnten Zustand oder, mit andern Worten, bei den Ionenbeweglichkeiten.

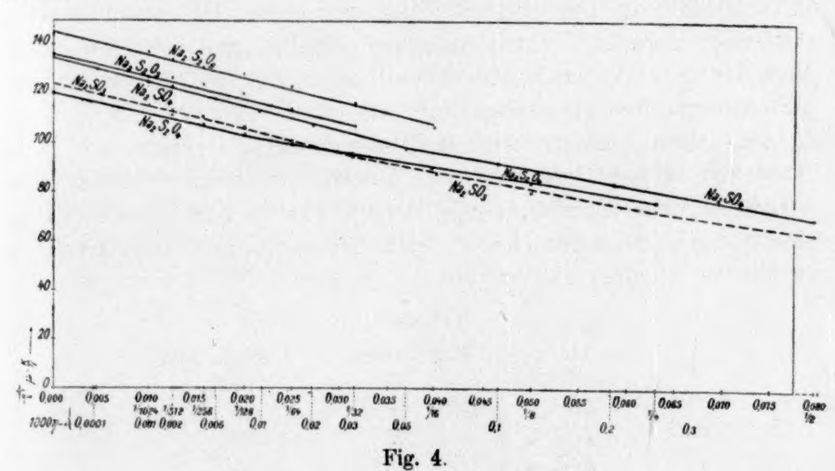


Fig. 4.

Beweglichkeit des Hydrosulfitions bei 25°.

Zur Ermittlung sehr genauer Werte der Ionenbeweglichkeiten bedarf es ausser Leitfähigkeitsmessungen auch noch genauer Überführungszahlen[1]. Für unsere Zwecke reicht es aus, von den Äquivalentleitfähigkeiten μ_∞ die Beweglichkeit des Natriumions abzuziehen. Für das Natriumion nehme ich den Wert 43·6 reziproke Ohm bei 18° und für seinen Temperaturkoeffizienten den Wert 0·0244[2]. Die Beweglichkeit bei 25° für das Natriumion ist dann 51·1 reziproke Ohm. Aus μ_∞ des $Na_2S_2O_4$ bei 25°, nämlich 120, folgt durch Subtraktion der Wert 69 reziproke Ohm für die Beweglichkeit des $\bar{S}_2\bar{O}_4$-Ions bei 25°.

[1] Siehe z. B. Kohlrausch, Z. f. Elektroch. **13**, 330—344 (1907).
[2] Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 763.

Vergleich mit den Beweglichkeiten der übrigen Schwefelsauerstoffionen.

Für die Beweglichkeiten der übrigen hierher gehörigen Ionen bei 25° ergeben sich aus den früher angeführten Zahlen und Subtraktion von 51 die Werte:

$\overline{SO}_3$: 71·4; $\overline{SO}_4$: 84[1] (78); $\overline{S_2O}_3$: 85; $\overline{S_2O}_4$: 69 und $\overline{S_2O}_6$: 93 rez. Ohm.

Ich füge noch die Beweglichkeit des S_2O_8-Ions hinzu: 81·4 reziproke Ohm[2]), sowie die von Hertlein[3]) bestimmten Beweglichkeiten der Polythionationen: $\overline{S_5O}_6$: 65, $\overline{S_4O}_6$: 72, $\overline{S_3O}_6$: 77 reziproke Ohm. Man sieht, dass die Beweglichkeiten dieser verwandten Ionen um etwa 30% ihres Mittelwertes nach beiden Seiten schwanken. Da alle diese Ionen mit einer doppelten Elektrizitätsladung versehen sind, also die gleiche Kraft bei dem Potentialgefälle 1 Volt/cm anfasst, so können sich die verschiedenen Beweglichkeiten durch die verschiedenen Massen der Ionen für sich oder der mitgenommenen Wassermoleküle (Hydrate), bzw. durch ihre verschiedene Gestaltung und dadurch verschiedene Reibung im Wasser ergeben. Ordnet man die Beweglichkeiten nach dem ersten Gesichtspunkte, wachsende Masse, gleiche Hydratisierung vorausgesetzt, so ergibt sich folgende Reihenfolge:

Tabelle 15.

Ion	Mol.-Gewicht	Beweglichkeit
SO_3	80	71·4
SO_4	96	84 (78)
S_2O_3	112	85
S_2O_4	128	69
S_2O_6	160	93
S_2O_8	192	81·4
S_3O_6	192	77
S_4O_6	224	72
S_5O_6	256	65

Man sieht, dass die Zahlen mit Zunahme der Masse bald zunehmen, bald abnehmen. Ordnet man dagegen die Ionen nach ihrer Symmetrie an (siehe die Konstitutionsformel in meiner Monographie, Teil I loc. cit.), so sieht man, dass den beiden asymmetrischen Ionen $\overline{SO}_3$: (71) und $\overline{S_2O}_4$: (69) ungefähr gleiche und kleinere Beweglichkeiten zukommen, während die übrigen symmetrisch gebauten Ionen die grössern Beweglichkeiten haben. $\overline{SO}_4$: (84 bzw. 78), $\overline{S_2O}_3$: (85) und $\overline{S_2O}_8$: (81·4) haben

[1]) Aus Leitfähigkeitsmessungen und Überführungsmessungen an H_2SO_4 kommen Kohlrausch und Drucker, Z. f. Elektroch. **11**, 81 u. 333 (1907) zu dem Wert 78.

[2]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 236 (1894), und G. Moeller, ebenda **12**, 559 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 287—317 (1896).

ungefähr gleiche Beweglichkeit, während das asymmetrische $\bar{S_2}\bar{O_6}$ alle andern mit der Beweglichkeit (93) übertrifft. Die noch übrig bleibenden Polythionationen, die schon eine beträchtliche Zahl von Atomen enthalten und lange Ketten bilden, lassen wieder die konstitutiven Einflüsse wegen ihrer beträchtlich grössern Masse zurücktreten, so dass ihre Beweglichkeit mit zunehmender Masse abnimmt:

$$\bar{S_2}\bar{O_6}: 93, \quad \bar{S_3}\bar{O_6}: 77, \quad \bar{S_4}\bar{O_6}: 72, \quad \bar{S_5}\bar{O_6}: 65.$$

Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit des Hydrosulfitions.

Da der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit des Natriums von Kohlrausch[1]) nach der Formel:

$$l_t = l_{18}[l + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2] \tag{1}$$

experimentell bestimmt ist (l Beweglichkeit des Ions) und die Werte für $l_{18} = 43{\cdot}5$; $\alpha = +0{\cdot}0245$; $\beta = +0{\cdot}000116$ sind, so folgt für die Beweglichkeit des S_2O_4-Ions bei 18·3° aus der Differenz der äquivalenten Leitfähigkeit 101 der unendlich verdünnten $Na_2S_2O_4$-Lösung und der Beweglichkeit des Natriumions 43·8 der Wert $l_{18{\cdot}3} = 57{\cdot}2$ reziproke Ohm; für die Temperatur 0° ergibt sich aus der Differenz der äquivalenten Leitfähigkeit der unendlichen verdünnten $Na_2S_2O_4$-Lösung 61 und der Beweglichkeit des Natriumions 25·7 der Wert $l_0 = 35{\cdot}3$ reziproke Ohm. Aus den drei Beweglichkeitswerten des $\bar{S_2}\bar{O_4}$-Ions berechnet sich nach Gleichung 1 ein Wert von $\alpha = +0{\cdot}0282$ und für β von $+0{\cdot}000396$.

Von den übrigen Schwefelsauerstoffionen ist die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit nur beim $\bar{S}\bar{O_4}$-Ion bekannt. Kohlrausch[1]) gibt für l_{18} den Wert 69, für α den Wert $+0{\cdot}0226$ und für β den Wert $+0{\cdot}000084$. Daraus berechnen sich die Beweglichkeiten bei 25° zu 80, bei 18·3° zu 69·5 und bei 0° zu 42·8.

Trägt man nun die Beweglichkeiten des S_2O_4-Ions, des SO_4-Ions und zum Vergleich auch noch die des Natriumions in ein Koordinatensystem mit den bezüglichen Temperaturen als Abszissen ein (Fig. 5), so erhält man für das $\bar{S}\bar{O_4}$-Ion und Natriumion nur sehr schwach gekrümmte Linien, während die Kurve für das $\bar{S_2}\bar{O_4}$-Ion stärker nach unten gekrümmt ist. Da die meisten Ionen nur schwach gekrümmte Linien geben, so ist dieser Umstand auffallend. Es wurde schon früher (S. 266) auf den grossen Betrag des Temperaturkoeffizienten der molekularen Leitfähigkeit bei konzentriertern $Na_2S_2O_4$-Lösungen zwischen 18 und 25° hingewiesen. Ob vielleicht durch irgend einen unbekannten

[1]) Z. f. Elektroch. 8, 288 (1902).

Versuchsfehler, der einige Prozente (3%) betragen müsste, die drei Leitfähigkeitswerte bei 25° zu hoch ausgefallen sind, oder ob sich kleinere Versuchsfehler in der extrapolierten Beweglichkeit häufen, muss dahingestellt bleiben. Ausser den eben angeführten Gründen hat der Verfasser keine Veranlassung, an der Richtigkeit der drei Zahlenwerte zu zweifeln.

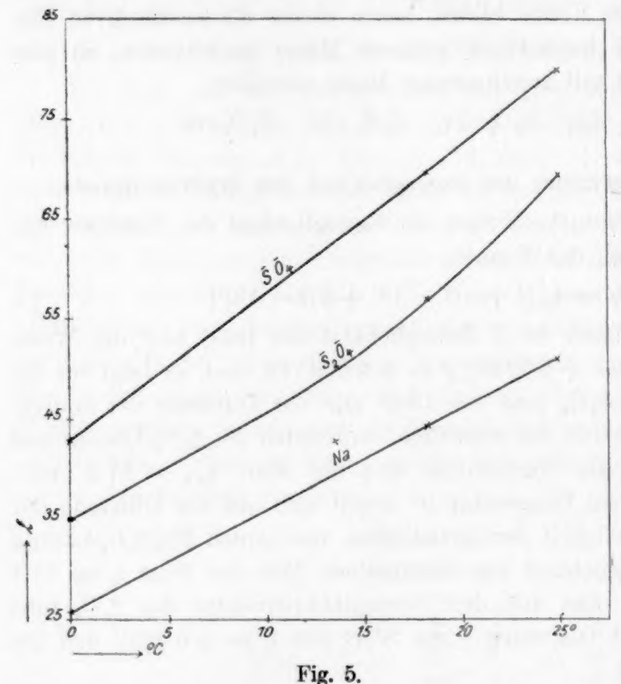


Fig. 5.

Dementsprechend gilt bei Zugrundelegung des oben für den ganzen Temperaturbereich (0 bis 25°) berechneten Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}0282$ die Kohlrausch-sche Beziehung[1]) zwischen Ionenbeweglichkeit und Temperaturkoeffizient, die auf eine Hydratation der Ionen deutet, nicht gut. Nach dieser Beziehung kommt einem Ion ein umso grösserer Temperaturkoeffizient seiner Beweglichkeit zu, je kleiner diese letztere $l_{18°}$ ist. Wendet man die einfachste Formel von Rasch und Hinrichsen[1]) an:

$$\alpha_{18} \log l_{18} = A,$$

wo A für alle zweiwertigen Ionen eine Konstante nahe 0·042 ist, so folgt für das $\overline{S}_2\overline{O}_4$-Ion ein Wert von α zu 0·024, statt 0·028 beobachtet.

II. Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen der hydroschwefligen Säure.

Über die freie hydroschweflige Säure $H_2S_2O_4$, ist bis jetzt so gut wie nichts bekannt; es findet sich nur die Angabe, dass durch Zusatz

[1]) Z. f. Elektroch. **8**, 288 u. 626 (1902); ebenda **14**, 129—133 (1908); ferner Rasch und Hinrichsen, ebenda **14**, 46 (1908), sowie A. A. Noyes, Journ. Am. Chem. Soc. **30**, 335—353 (1908); ebenda **31**, 987—1010 (1909).

von Säure zu einer Natriumhydrosulfitlösung die hydroschweflige Säure in Freiheit gesetzt wird, gleichzeitig Gelbfärbung auftritt (Eigenfarbe der freien Säure?) und dann sehr schnell Zerfall unter Schwefelabscheidung einsetzt.

Um die Stärke der hydroschwefligen Säure zu bestimmen, suchte ich ihre Leitfähigkeit zu messen. Operiert man in genügend verdünnten Lösungen, so ist die Zerfallsgeschwindigkeit durchaus nicht so gross, um nicht exakte Leitfähigkeitsmessungen ausführen zu können.

Ich versetzte genau abgemessene Mengen von Hydrosulfitlösungen bekannten Gehalts, die durch Auflösen des festen Präparates in Wasser direkt im Leitfähigkeitsgefässe hergestellt wurden, mit genau der äquivalenten Menge einer Salzsäurelösung. Die Leitfähigkeit wurde sofort nach dem Zusammengiessen ermittelt, sie nahm langsam im Laufe einiger Minuten bei völlig klarer Lösung ab, bis endlich Schwefelabscheidung eintrat, ohne dass die Leitfähigkeitsabnahme deshalb ein anderes Tempo einschlug. Das Gemisch beider Lösungen lässt sich auffassen als eine Lösung von hydroschwefliger Säure, der etwas Kochsalz beigemengt ist. Dieses letztere beeinflusst die Dissociation der Säure nicht. Zieht man daher von der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches die der ihrem Gehalt nach genau bekannten Kochsalzlösungen ab, so erhält man die Leitfähigkeit der reinen Säure.

Ich gebe nun der Anschaulichkeit wegen ein Beispiel einer Messung genau wieder:

In 50 ccm sorgfältigst ausgekochten Wassers, die sich in dem letzterwähnten Leitfähigkeitsgefäss von der Widerstandskapazität $c = 0{\cdot}1952$ befanden, wurden unter Stickstoff 136 mg $Na_2S_2O_4$ (Präparat 97·5%) aufgelöst. Es entsteht eine $^1/_{64}$-mol.-normale = $^1/_{32}$-äquivalent-normale $Na_2S_2O_4$-Lösung. Zu dieser Lösung wurden 50 ccm einer $^1/_{32}$-äquivalent-normalen Salzsäurelösung unter Rühren gegeben. Sodann wurde möglichst schnell eine Zeitleitfähigkeitskurve aufgenommen.

Tabelle 16.

	Zeit nach der Mischung	$\varkappa \cdot 10^5$. Temp. = 19°.
	0	557·2
	20″	548·0
	40″	539·2
	1′	532·5
	1′ 10″	528·2
	2′ 40″	512·0
Beginn der Trübung	6′ 55″	479·0
	13′ 50″	454·5

Erst nach etwa sieben Minuten tritt eine Trübung der bis dahin völlig klaren Lösung unter Schwefealbscheidung ein[1]). Trägt man die Daten in ein Koordinatensystem ein, mit Minuten als Abszissen und den der Leitfähigkeit des Gemisches von $H_2S_2O_4$ und $NaCl$ als Ordinate (siehe Fig. 6), so erhält man eine völlig regelmässige Abklingungs-

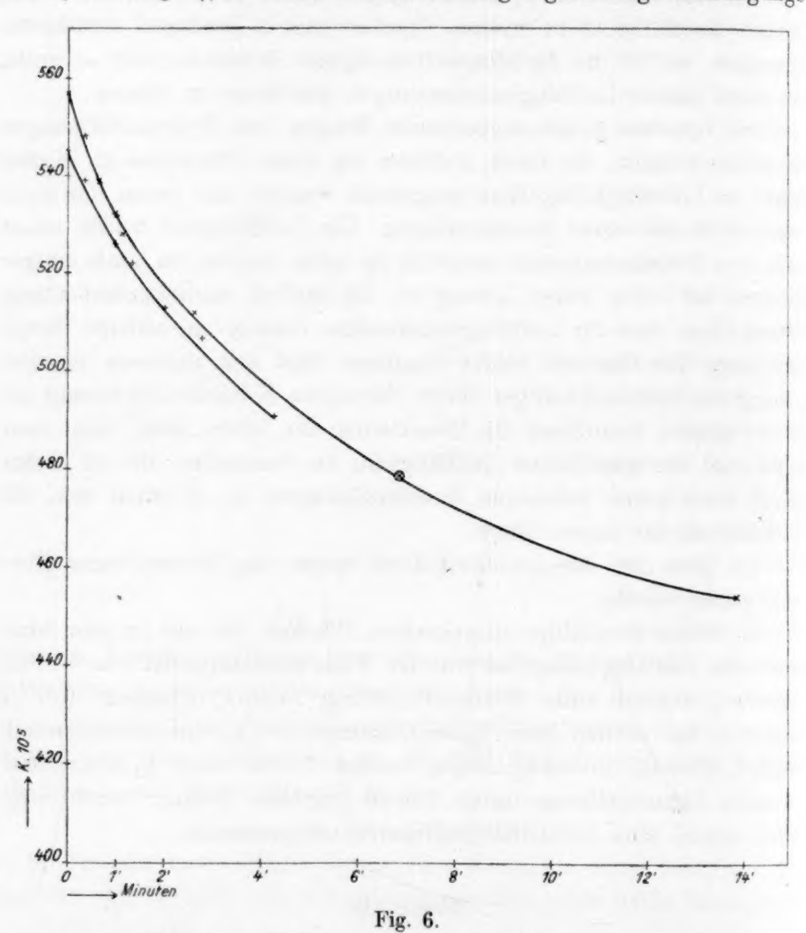


Fig. 6.

kurve. Der Beginn der Schwefelabscheidung ist auf der Kurve durch einen kleinen Kreis markiert. Die Kurve läuft auch weiter völlig kontinuierlich. Die Abnahme der Leitfähigkeit kommt wohl daher, dass an Stelle der gut leitenden hydroschwefligen Säure beim Zerfall schweflige Säure, die schlecht leitet, auftritt, etwa nach der Gleichung:

[1]) Vielleicht könnte man durch ultramikroskopische Untersuchung nähere Aufschlüsse über die Zersetzung von $H_2S_2O_4$ erhalten.

$$2H_2S_2O_4 = H_2S_2O_3 + H_2S_2O_5, \quad (1)$$
$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S, \quad (2)$$
$$H_2S_2O_5 + H_2O = 2H_2SO_3. \quad (3)$$

Mit dem Anfangswert der Leitfähigkeit des Gemisches wurde nun gerechnet. Von diesem Wert ($557{\cdot}2 . 10^{-5}$) muss man die Leitfähigkeit einer $^1/_{64}$-norm. *NaCl*-Lösung abziehen, da sich ja die $^1/_{32}$-äquivalent-normale *HCl*-Lösung beim Mischen auf das Doppelte verdünnt hat. Die Leitfähigkeitswerte wurden aus Kohlrausch-Holborn, S. 159, interpoliert. Für die äquivalente Leitfähigkeit einer $^1/_{64}$-norm. = 0·015 63-norm. *NaCl*-Lösung bei 18° wird ein Wert von μ zu 101·3 interpoliert, was für $\varkappa$ $158{\cdot}3 . 10^{-5}$ ergibt. Wegen der Temperaturerhöhung von 1° wurde eine Korrektion um 2% angebracht. Daher $\varkappa = 161{\cdot}5 . 10^{-5}$. Die Leitfähigkeit des Wassers war $1{\cdot}8 . 10^{-5}$. Also bleibt für die spezifische Leitfähigkeit der $H_2S_2O_4$ der Wert $\varkappa = 393{\cdot}9 . 10^{-5}$. Da die Lösung $^1/_{64}$-äquivalent-normal ist, ergibt sich die äquivalente Leitfähigkeit der hydroschwefligen Säure in der genannten Verdünnung zu 252·1 reziproke Ohm bei 19°.

Fehler bei dieser Methode könnten entstehen, wenn durch Ungenauigkeit des Zusatzes ein Überschuss von Salzsäure zugesetzt würde. Da aber die hydroschweflige Säure gut leitet, fallen auch derartige Fehler nicht sehr in Betracht.

Um die gute Reproduzierbarkeit der Werte zu zeigen, führe ich noch einen zweiten Versuch an, der unter den gleichen Bedingungen, wie der eben erwähnte, nur bei 18° ausgeführt wurde. Die Leitfähigkeitsabklingungskurve ist durch folgende Zahlen gegeben:

Tabelle 17.

	t	$\varkappa . 10^5$
	0	545·8
	20″	539·2
	40	532·5
	1′	526·0
	1 20	521·8
	2	513·4
	2 50	507·1
	3 35	496·8
Ganz leise Trübung	4 15	490·9

Die Kurve (Fig. 6) läuft der bei 19° aufgenommenen völlig parallel, nur durch die geringe Temperaturerniedrigung (1°) etwas tiefer. Für die äquivalente Leitfähigkeit bei 18° berechnet sich der Wert 247 reziproke Ohm, also um etwa 2% geringer als bei obigem Versuch, was der Erniedrigung der Temperatur um einen Grad entspricht.

Sämtliche Messungen sind nun in folgender Tabelle vereinigt.

Tabelle 18.

Nummer des Versuchs	Temperatur °	$Na_2S_2O_4$ in 50 ccm H_2O g	Äquiv. Norm. v. d. Zusatz d. HCl	Zuges. 50 ccm HCl-Lösung v. d Norm.	Äquiv. Norm. d. Mischung an $Na_2S_2O_4$ und $HCl = 1000\,\eta$	Spez. Leitfähigkeit d. Mischg. $\varkappa_1 \cdot 10^5$	Spez. Leitfähigkeit der $NaCl$-Lösung $\varkappa_2 \cdot 10^5$	Spez. Leitfähigkeit des $H_2S_2O_4$ $\varkappa_3 \cdot 10^5 = \varkappa_1 \cdot 10^5 - \varkappa_2 \cdot 10^5 - 1{\cdot}8 \cdot 10^5$	Äquiv. Leitfähigkeit der $H_2S_2O_4 = \frac{\varkappa_3}{\eta}$
1	19·4	1·088	$^1/_4$	$^1/_4$	$^1/_8$	3207	1176	2029	162·5
2	18·2	0·544	$^1/_8$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	1780	594	1184	189·8
3	18·2	0·272	$^1/_{16}$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	962·3	306·9	653·6	209·2
4	18	0·136	$^1/_{32}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	545·8	158·3	385·7	247
5	19	0·136	$^1/_{32}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	557·2	161·5	394	252
6	20	0·068	$^1/_{64}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$	300·7	84·3	214·7	275

Zu der vorletzten Kolumne der Tabelle ist zu bemerken, dass von der spezifischen Leitfähigkeit des Gemisches noch die Leitfähigkeit des Wassers $1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ abgezogen wurde. — Um alle Zahlen auf 18° zu reduzieren, muss man den Temperaturkoeffizienten α der Leitfähigkeit der reinen $H_2S_2O_4$ zwischen 18 und 25° z. B. kennen. Dieser berechnet sich aus der Gleichung:

$$\alpha\mu_\infty = \alpha_1 l_1 + \alpha_2 l_2, \tag{1}$$

in der μ_∞ die äquivalente Leitfähigkeit der $H_2S_2O_4$ bei unendlicher Verdünnung und 18°, l_1 und l_2 die Beweglichkeiten von Wasserstoff- und Hydrosulfition und α_1 sowie α_2 ihre Temperaturkoeffizienten zwischen 18 und 25° sind.

Aus Gleichung 1 berechnet sich:

$$\alpha = \alpha_1 \frac{l_1}{\mu_\infty} + \alpha_2 \frac{l_2}{\mu_\infty}. \tag{2}$$

μ_∞ hat für 18° den Wert 375, $l_1 = 318$ [1]), $l_2 = 57$, $\alpha_1 = 0{\cdot}015$ [1]) $\alpha_2 = 0{\cdot}028$. Man erhält so für α den Wert 0·017 als Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der hydroschwefligen Säure in unendlicher Verdünnung. Mit diesem Wert, der erfahrungsgemäss mit der Konzentration nicht viel variiert, kann man nun alle Zahlen auf 18° reduzieren und erhält folgende kleine Tabelle.

Tabelle 19.

$1000\,\eta$	$\mu = \frac{\varkappa}{\eta}$
$^1/_8$	158·5
$^1/_{16}$	189·2
$^1/_{32}$	208·6
$^1/_{64}$	{ 247·7 247
$^1/_{128}$	265·6

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen 3. Aufl., S. 763.

Trägt man die Werte wieder in ein Koordinatensystem ein, mit $\sqrt[3]{\eta}$ als Abszisse, so erhält man (Fig. 7) eine stark ansteigende Kurve. Die Punkte liegen unregelmässig oberhalb und unterhalb der Kurve verteilt, was unregelmässigen Versuchsfehlern entspricht.

Vergleich der Leitfähigkeit der hydroschwefligen Säure mit der der übrigen Schwefelsauerstoffsäuren.

Ich stelle im folgenden die äquivalenten Leitfähigkeiten der Schwefelsauerstoffsäuren bei 25° vergleichsweise zusammen, soweit sie bekannt, bzw. berechenbar sind, wobei ich von organischen Derivaten absehe.

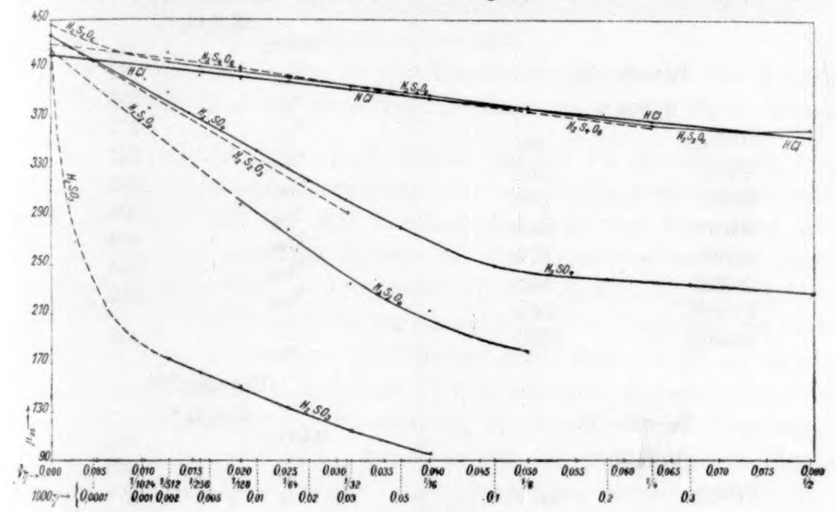


Fig. 7.

Tabelle 20.

H_2SO_4 [1]).

1000 η	$\sqrt[3]{\eta}$	μ_{25}
0·5	0·0794	227
0·3	0·0669	233
0·2	0·0584	237
0·1	0·0464	249
0·05	0·0368	281
0·03	0·0311	302
0·02	0·0271	318
0·01	0·0216	342
0·005	0·0170	366
0·002	0·0126	390
0·001	0·01	401
$1/\infty$	0·000	437

[1]) Die Messungen sind von F. Kohlrausch, siehe Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 746.

Tabelle 21.

H_2SO_3 [1]).

1000 η	μ_{25}
1/16	94·6
1/32	114·6
1/64	132·5
1/128	148·7
1/256	161·7
1/512	173
$\frac{1}{\infty}$	424

Tabelle 22.

H_2SO_3 [2]).

1000 η	μ_{25}
2·075	23·7
1·047	32·7
0·5164	44·2
0·1989	67·3
0·0994	84·8
0·04995	103·8
0·02522	122·3

Tabelle 23.

$H_2S_2O_3$ [3]).

1000 η	μ_{25}
1/32	292
$\frac{1}{\infty}$	438

Tabelle 24.

$H_2S_2O_4$.

1000 η	μ_{25}
1/8	178
1/16	212
1/32	234
1/64	277
1/128	298
$\frac{1}{\infty}$	422

Tabelle 25.

$H_2S_2O_6$ [4]).

1000 η	μ_{25}
1/2	360
1/4	363
1/8	377
1/16	387
1/32	395
1/64	403
1/128	408
1/256	411
1/512	415
$\frac{1}{\infty}$	446

Tabelle 26.

$H_2S_4O_6$ [4]).

1000 η	μ_{25}
1/4	365
1/8	374
1/16	387
1/32	394
1/64	404
1/128	411
1/256	415
1/512	422
$\frac{1}{\infty}$	425

Betreffs der Zahlen für die Schwefelsäure ist zu bemerken, dass sie aus den von Kohlrausch für 18° gemessenen Werten mittels

[1]) Barth, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 181 (1892); Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 751.

[2]) W. Kerp und E. Baur, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **26**, 297—300 (1907).

[3]) Hollemann, Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 81 (1895).

[4]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie **33**, 352 (1896); Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 751.

eines mittlern linearen Temperaturkoeffizienten zwischen 18 und 25° $\alpha = 0.016$[1]) berechnet wurden. Bei der Thioschwefelsäure ist nur eine Zahl bekannt, die Hollemann festgestellt hat. Ich habe sie auf reziproke Ohm umgerechnet. Die Zahlen der hydroschwefligen Säure sind aus den Zahlen bei 18° mittels des linearen Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0.017$ (siehe oben) umgerechnet. Die Werte für μ_∞ sind bei allen Säuren aus den Beweglichkeiten des Wasserstoffions und des Anions berechnet. Für das Wasserstoffion wurde die Zahl 353 genommen, aus der Beweglichkeit 318 bei 18° und dem Temperaturkoeffizienten 0.0153[2]) berechnet, während für die Beweglichkeit der Anionen die früher erwähnten Zahlen bei 25° genommen wurden.

Trägt man die Zahlen in ein Koordinatensystem ein (die Zahlen von Kerp und Baur für die schweflige Säure sind in die Figur wegen Raummangels nicht mehr eingezeichnet) mit der $\sqrt[3]{\eta}$ als Abszissen, wobei auch die markanten Konzentrationen von $1000\,\eta$ kenntlich gemacht sind, so erhält man ein sehr anschauliches Bild von dem Gang der Leitfähigkeit der einzelnen Säuren mit der Konzentration, bzw. ihrer Dissociation und Stärke. — Die Säuren H_2SO_3, H_2SO_4, $H_2S_2O_3$, $H_2S_2O_4$ zeigen das für zweibasische Säuren charakteristische Umbiegen der Leitfähigkeitskurve in mässiger Verdünnung nach oben, wenn die zweite Dissociation beginnt, $H_2S_2O_6$ und $H_2S_4O_6$ verlaufen dagegen geradlinig (die letzte Aufbiegung der Dithionsäure ist vielleicht durch Ungenauigkeit von μ_∞ hervorgerufen), genau so wie die zum Vergleich eingezeichnete einbasische Salzsäure. Der geradlinige Verlauf kommt allen einbasischen Säuren zu. Der Grösse der Leitfähigkeit nach geordnet, ergibt sich die Reihenfolge H_2SO_3, $H_2S_2O_4$, $H_2S_2O_3$, H_2SO_4, $H_2S_2O_6$ und $H_2S_4O_6$.

Als stöchiometrische Regel lässt sich aussprechen, dass Eintritt von Sauerstoff in das Molekül die Grösse der Leitfähigkeit, somit die Stärke der Säure beträchtlich steigert. Schwefelwasserstoff[3]) hat bei 25° in $^1/_{16}$-äquivalent-normaler Lösung nur einen Wert von $\mu = 0.49$

---

[1]) Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 755.

[2]) Landolt-Börnstein, 3. Aufl., S. 763. Drucker [Z. f. Elektroch. 11, 81 (1907)] gibt für l_H^+ bei 18° den Wert 313 an, Rothmund und Drucker [Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 827 (1903)] für l_H^+ bei 25° den Wert 338. Da jedoch, wie man aus den Zahlen von Noyes und Kato [Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 420 bis 439 (1908)] sowie aus denen von Drucker [Zeitschr. f. physik. Chemie 62, 731 bis 742 (1908)] sieht, der Wert von l_H^+ noch nicht feststeht, habe ich noch mit dem alten Kohlrauschschen Wert gerechnet.

[3]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chemie [2] 32, 307 (1885).

reziproke Ohm. Beim Übergang zur schwefligen Säure steigt der Wert um das Zweihundertfache, beim Übergang von der $^1/_{16}$-norm. schwefligen Säure zur $^1/_{16}$-norm. H_2SO_4 noch um das Dreifache. Ebenso steigt die Leitfähigkeit beträchtlich beim Übergang von der hydroschwefligen Säure oder der Thioschwefelsäure zur Di- oder Tetrathionsäure, die zu den stärksten bekannten Säuren gehören. Nur für das Verhältnis von hydroschwefliger Säure zur Thioschwefelsäure gilt die Regel nicht: trotz geringern Sauerstoffgehalts leitet die Thioschwefelsäure, für die allerdings nur eine Messung vorliegt, besser als die hydroschweflige Säure. Hier spielen offenbar konstitutive Eigenschaften mit. Es hat den Anschein, als ob Schwefel in der gleichen Weise wie Sauerstoff substituiert, eine etwa ebenso starke Erhöhung der Leitfähigkeit der Säure herbeiführt. Man denke an die gleiche Leitfähigkeit von $H_2S_2O_3$ und H_2SO_4, wo der Schwefel analog dem Sauerstoff funktioniert, an die Erhöhung der Leitfähigkeit beim Übergang von H_2SO_3 zu H_2SO_4 oder $H_2S_2O_3$. Führt man dagegen den Schwefel derart in das Molekül ein, dass eine Schwefelsauerstoffbrücke entsteht, so findet eine Erniedrigung der Leitfähigkeit statt ($H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_4$). Die Anlagerung von Kettenschwefel ($H_2S_2O_6 \rightarrow H_2S_4O_6$) scheint nur einen sehr geringen Einfluss auf die Grösse der Leitfähigkeit, bzw. auf die Stärke der Säure zu haben.

III. Dissociationsgrad der ternären Elektrolyte.

Das Natriumhydrosulfit und die hydroschweflige Säure sind ternäre Elektrolyte, da sie bei äusserster Verdünnung in drei Ionen zerfallen:

$$Na_2S_2O_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{S_2O_4}$$

$$H_2S_2O_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overset{--}{S_2O_4}.$$

Über die Dissociation von ternären oder noch kompliziertern Elektrolyten, über die quantitative Berechnung ihres Grades, sowie die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Fälle findet sich in den gebräuchlichen Lehrbüchern der physikalischen Chemie und Elektrochemie (Ostwald, Nernst, van't Hoff, Arrhenius, Haber, Le Blanc, Jahn, Förster, van Laar) so gut wie nichts oder höchstens eine spärliche Andeutung im Gegensatz zu der Behandlung der binären Elektrolyte. Ich möchte daher in Kürze angeben, welche Aussagen man bis jetzt über die Dissociation ternärer Elektrolyte machen kann, bzw. wie man bis jetzt den Dissociationsgrad ternärer Elektrolyte berechnen kann, da der physikalische Chemiker häufig in die Lage kommt, mit diesen Grössen operieren zu müssen. Doch sei bei der Dissociation der ternären Elektrolyte die Annahme, die in der grössten Zahl der

Fälle zutreffen wird, gemacht, dass nur ein Stufenion, nicht aber komplexe Ionen oder komplexe Moleküle auftreten, der Elektrolyt also nach dem Schema dissociiert:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \overset{-}{B}$$
$$AB \rightleftarrows \overset{++}{A} + \overset{-}{B}.$$

Historisches.

Die zwei Fundamentalmethoden zur Bestimmung des Dissociationsgrades von Elektrolyten beruhen auf der Leitfähigkeitsmessung und der Messung des osmotischen Drucks. Der Schöpfer der Methode der Leitfähigkeitsbestimmung mit Wechselstrom, F. Kohlrausch, hatte schon vor der Aufstellung der Dissociationstheorie durch Arrhenius (1887) die Veränderung der molekularen Leitfähigkeit einer grossen Zahl von Salzen mit der Konzentration messend verfolgt und bemerkt, dass nach dem Typus des Salzes die Gestalt der Leitfähigkeit-Konzentrationskurve eine verschiedene ist. Er konstatierte[1]), dass die molekulare Leitfähigkeit von dem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung an nach wachsender Konzentration hin bei Salzen aus einwertigen Ionen (z. B. $NaCl$) nur schwach abnimmt, bei Salzen aus zwei- und einwertigem Ion ($BaCl_2$, K_2SO_4) eine stärkere Abnahme und endlich bei Salzen aus zwei zweiwertigen Ionen, z. B. $MgSO_4$, eine noch stärkere Abnahme erfolgt. In den Abhandlungen Ostwalds[2]), die die Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und chemischer Aktivität, sowie den Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten zum Gegenstand haben, werden die verschiedenen Verhältnisse bei ein- und mehrbasischen Säuren bereits gestreift. Ein klares Eingehen auf das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Elektrolyttypen nach ihren Leitfähigkeitskurven war erst möglich, als Arrhenius seine Dissociationstheorie[3]) geschaffen hatte, die einerseits auf den elektrischen Eigenschaften der Lösungen, anderseits auf ihren osmotischen ruht.

Von der zweiten Fundamentalmethode zur Dissociationsbestimmung, der osmotischen, ausgehend, hatte bereits vor Arrhenius der Altmeister der Kryoskopie, F. M. Raoult[4]), die Dissociation der Elektrolyte quali-

[1]) Wied. Ann. **26**, 161 (1885).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **30**, 225 (1884); **31**, 433 (1885).

[3]) Bigjang till K. Svensk. Vet. Akad. Hand. **8**, Nr. 13 und 14; Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 631 (1887); siehe die schöne Darstellung der Entstehungsgeschichte der Dissociationstheorie bei P. Walden, „Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge", Sammlung Ahrens, **15**, 277 bis 454 (1910).

[4]) Ann. Chim. Phys. [6] **4**, 427 (1885); [6] **8**, 321 (1886).

tativ erkannt und die verschiedenen Elektrolyttypen nach ihrer Gefrierpunktserniedrigung gesondert. Licht in die empirischen Regeln Raoults brachte die van 't Hoffsche Lösungstheorie[1] (1885), die die Analogie zwischen gasförmigem und gelöstem Zustand in extremer Verdünnung und die zwischen Gasdruck und osmotischem Druck klar zur Erkenntnis brachte. In der van 't Hoffschen Abhandlung aus dem Jahre 1885 findet sich jedoch nichts über die Abhängigkeit des berühmten i-Faktors von der Natur des Elektrolyten und seiner Konzentration. Dieser Gesichtspunkt ergab sich erst, wie erwähnt, durch Arrhenius, der durch Anwendung des Dissociationsbegriffs auf die Lösungen von Elektrolyten ihre elektrischen und osmotischen Beziehungen in enge Verbindung brachte.

Bestimmung des Dissociationsgrades ternärer Elektrolyte und der Konzentration einzelner ihrer Ionengattungen aus osmotischen und elektrischen Messungen.

Die Bestimmung des Dissociationsgrades der Elektrolyte mit Hilfe der osmotischen Methoden beruht auf dem Gesetz, dass in verdünnten Lösungen die gleiche Anzahl von Molekülen der verschiedensten Herkunft, in der gleichen Anzahl Moleküle des Lösungsmittels gelöst, den gleichen osmotischen Druck erzeugen. Von den osmotischen Methoden ist die wichtigste die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung t einer Lösung. Aus ihr kann man die Zahl der Mole in der Lösung bestimmen, da jedes Mol, in 1000 g Lösungsmittel (z. B. Wasser) gelöst, eine konstante Erniedrigung von Δ' (z. B. 1·858°) hervorruft. Die Zahl der gelösten Mole auf 1000 g Lösungsmittel ist dann $n = \frac{t}{\Delta'}$.

Ist der Elektrolyt nun ein binärer, und sind Komplikationen durch Komplexbildung ausgeschlossen, so erfolgt die Dissociation nach dem Schema:

$$AB \rightleftarrows \overset{+}{A} + \overset{-}{B},$$

d. h. aus einem Mol entstehen zwei. Unter dem Dissociationsgrad α versteht man bekanntlich bei einem binären Elektrolyten den Quotienten aus der Zahl der zerfallenen Mole AB und der Zahl der insgesamt vorhandenen Mole AB, wenn man sich die Dissociation als nicht eintretend vorstellt. Hat man nun m Mole Salz auf 1000 g Wasser aufgelöst und, wie oben erwähnt, die Gefrierpunktserniedrigung t gefunden, so ist in der frühern Bezeichnung:

[1] Ostwalds Klassiker Nr. 110 (übersetzt von G. Bredig).

$$2m\alpha + (1-\alpha)m = n$$

oder:

$$m(1+\alpha) = n$$

und:

$$\alpha = \frac{n-m}{m} = \frac{\frac{t}{\Delta'} - m}{m} = \frac{t}{\Delta' m} - 1 = \frac{\Delta - \Delta'}{\Delta'},$$

wo $\Delta = \frac{t}{m}$ die beobachtete, Δ' die ohne Dissociation berechnete molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist. Bei einem ternären Elektrolyten AB_2, der, wenn grössere Komplikationen ausgeschlossen sind, in konzentriertern Lösungen dissociieren wird, nach dem Schema:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \overset{-}{B}, \qquad (1)$$

in verdünnter Lösung nach dem Schema:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \overset{-}{B}$$
$$\overset{+}{AB} \rightleftarrows \overset{++}{A} + \overset{-}{B} \qquad (2)$$

und nur in äusserster Verdünnung nach dem Schema:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{++}{A} + 2\overset{-}{B} \qquad (3)$$

kann man bloss aus Gefrierpunktsmessungen ohne Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, den Dissociationsgrad α unter Beibehaltung seiner Definition als Quotient aus der Zahl der zerfallenen AB_2-Moleküle durch die insgesamt ohne Dissociation vorhandenen nur für Fall 1 oder Fall 3, nicht aber für Fall 2 angeben. Für Fall 1 gilt die für den binären Elektrolyten entwickelte Formel, für Fall 3 unter Beibehaltung der frühern Bezeichnung die Formel:

$$3m\alpha + (1-\alpha)m = n = \frac{t}{\Delta'},$$

oder:

$$\alpha = \frac{t}{m2\Delta'} - \frac{1}{2} = \frac{\Delta - \Delta'}{\Delta'}.$$

Analoge Gleichungen gelten für den Fall eines höhern Elektrolyten, der nur zwei Sorten von Ionen liefert. Für den Fall 2 kann man aber α aus der Zahl der in der Lösung vorhandenen Mole nicht erschliessen, weil man nicht weiss, wieviel der AB_2-Moleküle in die erste und wie viele schon in die zweite Stufe zerfallen sind. Berechnet man aber aus der Gefrierpunktserniedrigung nach $n = \frac{t}{\Delta'}$ die Zahl der in der Lösung vorhandenen Mole und bildet den Quotienten $i = \frac{n}{m}$, die Zahl der insgesamt vorhandenen Moleküle zur Zahl der Moleküle, wenn keine

Dissociation eintritt, so ist dieser Quotient i, der nicht mit dem Dissociationsgrad zu verwechseln ist, ein angenähertes Mass für die Dissociation. Je nachdem, wo dieser Quotient i zwischen 1 und 3 liegt, kann man schliessen, dass der Elektrolyt in Stadium 1, 2 oder 3 (siehe oben) ist.

Auf die übrigen osmotischen Methoden zur Bestimmung des Dissociationsgrades, nämlich die direkte Messung des osmotischen Druckes, der Dampfdruckerniedrigung, der Siedepunktserhöhung, der Verteilungskoeffizienten, sowie auf die Messung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten sei nur verwiesen[1]).

Der zweite Fundamentalweg zur Bestimmung des Dissociationsgrades durch Leitfähigkeitsmessungen ist bei binären Elektrolyten ohne längere Überlegung klar. Die äquivalente = molekulare Leitfähigkeit μ eines binären Elektrolyten AB bei beliebiger Verdünnung setzt sich nach dem Kohlrauschschen Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen additiv aus den Leitfähigkeitsanteilen der beiden Ionen zusammen. Diese Anteile sind umso grösser, je grösser die Beweglichkeit der Ionen, und je grösser ihre Molanzahl pro Mol = Äquivalent gelösten Elektrolyts ist. Man erhält so die Gleichung:

$$\mu = \alpha(l_1 + l_2), \qquad \text{(I)}$$

wo α den Dissociationsgrad, also in diesem Falle die relative Molzahl der Ionen bedeutet und l_1 und l_2 die Beweglichkeiten der Ionen sind. Für unendliche Verdünnung ($\alpha = 1$) erhält man die Gleichung:

$$\mu_\infty = l_1 + l_2, \qquad \text{(II)}$$

daher:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

Für den Fall des ternären Elektrolyten AB_2 muss man sich überhaupt erst klar machen, in welcher Beziehung die molekulare, bzw. äquivalente Leitfähigkeit zu den Beweglichkeiten der Einzelionen steht. Zunächst sei daran erinnert, dass man durch Division der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ irgend einer Lösung eines ternären Elektrolyten durch die Molzahl pro 1 ccm $\frac{\eta}{2}$ (Dissociation weggedacht), die molekulare Leitfähigkeit $\Lambda = \frac{2\varkappa}{\eta}$ erhält, die sich auf eine $\frac{n}{2}$-mol.-normale Lösung bezieht. Dividiert man aber die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ derselben Lösung durch die Anzahl Äquivalente pro 1 ccm η, so erhält man die äquivalente Leitfähigkeit $\mu = \frac{\varkappa}{\eta}$ einer η-äquivalent-normalen

[1]) K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Samml. Ahrens, 10, 1—66. Stuttgart, F. Enke (1906.)

Lösung des ternären Elektrolyten AB_2. Des weitern muss man sich, um Verwirrungen zu meiden, klar machen, dass bei den verschiedenen Autoren und Lehrbüchern der Begriff der Beweglichkeit eines Ions in dreierlei Sinne gebraucht wird. Erstens versteht man unter Beweglichkeit eines Ions von beliebiger Wertigkeit in absolutem Masse die Wegstrecke in cm, die es pro Sekunde zurücklegt, wenn auf dasselbe die Kraft 1 einwirkt. Dabei ist es Definitionssache, ob man unter dem Ion ein einzelnes Atom oder ein Grammion, sowie unter Kraft 1 einen ausserordentlich kleinen Bruchteil einer Dyne oder eine Dyne, oder z. B. 1 kg verstehen soll[1]). Das Wesentliche der Definition besteht darin, dass auf alle Ionen, abgesehen von ihrer Wertigkeit, also der Grösse ihrer Ladung, die gleiche Kraft 1 wirken soll, und die so resultierenden Wegstrecken pro Sekunde verglichen werden sollen. Eine zweite Definition der Beweglichkeit ist die, dass man unter Beweglichkeit jedes beliebig wertigen Ions in absolutem Masse die Wegstrecke in cm versteht, die es unter dem Einfluss eines Potentialgefälles 1 Volt pro cm in einer Sekunde zurücklegt. Nach dieser Definition stehen die verschiedenwertigen Ionen unter verschiedenen Kräften, da bei dem gleichen Potentialgefälle auf ein zweiwertiges Ion die doppelte Kraft kommt, als auf ein einwertiges Ion. Ist die Beweglichkeit eines zweiwertigen Ions, nach der ersten Definition bestimmt, a cm/Sek., so ist sie nach der zweiten Definition $2a$ cm/Sek. Endlich spricht man drittens von Beweglichkeiten der Ionen in relativem Masse, d. h. in Leitfähigkeitseinheiten (reziproken Ohm) gemessen, in welchem Sinne die Grössen l_1 und l_2 in Gleichung I und II aufzufassen waren. Um diese dritte Definition in ihrer Anwendung auf ternäre Elektrolyte klar zu erfassen, muss man auf die Grundgedanken von Gleichung I näher eingehen. Hat man die Beweglichkeit U eines einwertigen Kations und V eines einwertigen Anions eines binären Elektrolyten AB in cm/Sek. bei einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm nach der Methode von Oliver Lodge-Nernst[2]) oder von Abegg[3])-Denison-Steele[4]) gemessen, so ergibt sich die Beziehung zur äquivalenten = molekularen Leitfähigkeit durch die Gleichung:

$$\Lambda = \mu = \frac{\varkappa}{\eta} = F.\alpha.U.1 + F.\alpha.V.1 = \alpha(FU + FV) = \alpha(l_K + l_A). \quad (1)$$

Da bekanntlich das Äquivalentleitvermögen der Lösung eines Elektrolyten, die 1 Äquivalent in v ccm enthält, gleich dem Leitvermögen

[1]) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 363. Stuttgart. F. Enke, 1907.
[2]) W. Nernst, Z. f. Elektroch. **3**, 308 (1897).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 737 (1902).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 110 (1907).

ist, das v ccm dieser Lösung zeigen, wenn man sie in ein Gefäss zwischen zwei parallele unangreifbare Elektroden von 1 cm Abstand und gleichem Querschnitt wie das Gefäss füllt, so ist bei Anlegung einer Potentialdifferenz von 1 Volt an die Elektroden die Leitfähigkeit numerisch gleich der dann auftretenden Stromstärke. Diese pro Zeiteinheit durch den Trog fliessende Elektrizitätsmenge und die ihr numerisch gleiche Äquivalentleitfähigkeit setzt sich aus zwei Teilen additiv zusammen, die den Leitfähigkeitsanteilen der beiden Ionen entsprechen. Diese sind umso grösser, je grösser die Molzahl α der Ionen, der einzelnen Elektrizitätsträger, pro 1 Äquivalent = 1 Mol AB ist, je grösser die Wegstrecke in cm (U, bzw. V) ist, die ein Ion unter dem Einfluss von 1 Volt/cm zurücklegt, und je grösser endlich die Ladung eines Ions (in dem betrachteten Fall = 1) ist. Der Proportionalitätsfaktor ist in der obigen Gleichung mit F bezeichnet. Das Produkt $F.U = l_K$, bzw. $F.V = l_A$ heisst relative Beweglichkeit des Kations, bzw. Anions in reziproken Ohm, unter dem Einfluss eines Volt pro cm. Für den Fall quantitativer Dissociation erhält man ($\alpha = 1$) die Gleichung:

$$\Lambda_\infty = \mu_\infty = FU + FV = l_K + l_A. \tag{2}$$

Aus Λ_∞, U und V lässt sich der Proportionalitätsfaktor F ermitteln. Er beträgt für Volt/cm und cm/Sek. $1{\cdot}036 . 10^{-5}$[1]). Hat man es mit einem ternären Elektrolyten AB_2 zu tun, und hat man wiederum die absoluten Beweglichkeiten des Kations U und des Anions V in cm/Sek. pro 1 Volt/cm gemessen, so ergibt Gleichung (1):

$$\mu = \frac{\varkappa}{\eta} = F . \frac{\alpha}{2} . U . 2 + F . \alpha . U . 1 = \alpha (FU + FV), \tag{3}$$

wenn wir der Einfachheit halber annehmen, dass AB_2 nur in $\overset{++}{A}$ und $2\overset{-}{B}$ dissociiert und der Dissociationsgrad α wie stets, den Quotienten aus der Zahl der dissociierten Moleküle durch die Gesamtzahl der Moleküle bedeutet. Dann ist die Zahl der Mole $\overset{++}{A}$-Ionen pro 1 Äquivalent $AB_2 \frac{\alpha}{2}$, während die Zahl der Mole $\overset{-}{B}$-Ionen pro 1 Äquivalent $AB_2 \alpha$ ist. Dafür ist bei den $\overset{++}{A}$-Ionen die Ladung 2 zu setzen, bei den $\overset{-}{B}$-Ionen die Ladung 1. Es ergibt sich somit bei demselben Proportionalitätsfaktor F die Gleichung:

$$\mu = \frac{\varkappa}{\eta} = \alpha (l_K + l_A), \tag{4}$$

und für $\alpha = 1$:

$$\mu_\infty = l_K + l_A. \tag{5}$$

[1]) W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl. S. 370.

Hier bedeuten wieder l_K und l_A die relativen Beweglichkeiten des $\overset{++}{A}$- und $\bar{B}$-Ions unter dem Potentialgefälle 1 Volt/cm. Gleichung (1) und (4), sowie Gleichung (2) und (5) sind identisch. Man sieht, dass für unendliche Verdünnung, wo die oben angenommene Dissociation $AB_2 \rightleftarrows \overset{++}{A} + 2\bar{B}$ jedenfalls vor sich geht, die Formel für μ_∞ bei binären und ternären Elektrolyten identisch wird, wenn man unter l_A und l_K die relative Beweglichkeit der Ionen unter dem Gefälle 1 Volt/cm versteht, und nicht die relative Beweglichkeit unter der Kraft 1; das gleiche gilt für einen quaternären oder höherwertigen Elektrolyten, wenn er nur zwei Sorten von Ionen liefert. Die Formel:

$$\mu_\infty = l_A + l_K$$

ist also von der Wertigkeit des Anions und Kations unter Voraussetzung obiger Definition der Beweglichkeit unabhängig. Dieser Satz ist zuerst von R. Wegscheider[1]) ausgesprochen worden, der ihn in anderer Weise herleitete.

Für endliche Verdünnung und einen ternären Elektrolyten gilt die Identiät für Gleichung (1) und (4) nur unter der Voraussetzung der oben angenommenen Dissociation. Dissociiert er aber nach den Gleichungen:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \bar{B}$$

und:

$$AB \rightleftarrows \overset{++}{A} + \bar{B},$$

so kann man formulieren:

$$\mu = \frac{\varkappa}{\eta} = F.x.U.2 + F.y.W.1 + F.z.V.1 = 2x.l_A^{++} + y.l_{AB}^{+} + z.l_B^{-},$$

wo x, y und z die Anzahl Mole der einzelnen Ionengattungen pro 1 Äquivalent AB_2 bedeuten, während U, W, V, bzw. l_A^{++}, l_{AB}^{+}, l_B^{-} die absoluten, bzw. relativen Beweglichkeiten der einzelnen Ionengattungen unter dem Einfluss von 1 Volt/cm sind. Da nun $2x$ die Anzahl Äquivalente $\overset{++}{A}$-Ionen pro 1 Äquivalent AB_2 sind, so lässt sich allgemein für beliebig wertige Elektrolyte, die in beliebig wertige Ionen dissociieren, die Gleichung für ihre Äquivalentleitfähigkeit aufstellen:

$$\mu = \frac{\varkappa}{\eta} = ml_A + nl_B + ol_C + pl_D + \dots \qquad (6)$$

wo m, n, o, p.... die Anzahl Äquivalente der einzelnen Ionengattungen pro 1 Äquivalent des polyvalenten Elektrolyten

[1]) Monatshefte für Chemie 23, 607 (1902).

bedeuten, und l_A, l_B, l_C, l_D.... die relativen Beweglichkeiten der einzelnen Ionengattungen unter dem Einfluss von 1 Volt pro 1 cm sind.

Gleichung (6) lässt sich in Worten folgendermassen aussprechen:

Die Äquivalentleitfähigkeit eines beliebig äquivalenten Elektrolyten ist stets gleich der Summe der Produkte aus der relativen Beweglichkeit jedes einzelnen beliebig wertigen Ions unter dem Einfluss von 1 Volt/cm mit seiner Anzahl elektrischer Äquivalente pro 1 Äquivalent des Elektrolyten.

Die in Gleichung (6) vorkommenden Grössen l_A, l_B usw. können nun nicht allein durch direkte Messung der Beweglichkeit in absolutem Masse ermittelt werden, sondern ein viel gebräuchlicherer Weg ist der, sie aus der Äquivalentleitfähigkeit und den Überführungszahlen zu berechnen. Dass die durch die Überführungszahlen ermittelten Grössen l_n.. dieselben sind, wie die in Gleichung (6) vorkommenden, zeigen folgende Überlegungen:

Im Falle des binären Elektrolyten AB ist die Überlegung sehr einfach. Man ermittelt durch Überführungsmessungen den Bruchteil n an Elektrizität, den das Kation mit sich führt, wenn durch den Elektrolyten die Elektrizitätsmenge 1 geschickt wird. Da die beiden Ionen in gleicher Zahl vorhanden sind und die gleiche Ladung haben, so gilt die Gleichung:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_K}{l_A}, \tag{7}$$

wo l_K und l_A, wie man ohne weiteres sieht, dieselbe Bedeutung, wie in Gleichung (6) haben.

Die Gleichung (7) mit der Gleichung:

$$\mu_\infty = l_K + l_A \tag{8}$$

kombiniert, liefert bekanntlich die Einzelwerte von l_K und l_A.

Für den Fall eines ternären oder noch höherwertigen Elektrolyten, der nur zwei Sorten von Ionen liefert, ein Kation und ein Anion (z. B. $AB_2 \rightleftarrows \overset{++}{A} + 2\overset{-}{B}$) gilt, wie bereits früher gezeigt, Gleichung (8); R. Wegscheider[1]) zeigte, dass für diesen Fall auch Gleichung (7) gilt, d. h., dass letztere von der Wertigkeit der Ionen unabhängig ist. Ich gebe kurz den Beweis in ähnlicher Weise wieder. Hat man wieder eine Lösung eines ternären oder höherwertigen Elektrolyten, von dem c Grammäquivalente in einem ccm enthalten sind, in einem Gefäss mit zwei parallelen unangreifbaren Elektroden von demselben Querschnitte, wie

[1]) Monatshefte für Chemie **23**, 605 (1902).

das Gefäss, und schickt man $\varepsilon = 96600$ Coulomb pro Zeiteinheit durch die Lösung, so wandern n elektrochemische Äquivalente Kationen zur Kathode, $1-n$ Äquivalente Anionen zur Anode. Durch einen beliebigen Querschnitt der neutralen Zone werden $n\varepsilon$ Coulomb durch die Kationen, $(1-n)\varepsilon$ durch die Anionen transportiert. Ist anderseits der Querschnitt der Lösung q und die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Kations bei einem Potentialgefälle von 1 Volt/cm gleich U cm/Sek., so gehen in der Sekunde so viele Kationen durch den Querschnitt, als in dem Volumen qU enthalten sind. Ist ihre Konzentration in Grammolen c_1, ihre elektrochemische Wertigkeit n_1, so transportieren sie die Elektrizität:

$$q \,.\, U \,.\, c_1 n_1 \varepsilon = n\varepsilon. \tag{9}$$

Analog gilt für die Anionen:

$$q \,.\, V \,.\, c_2 \,.\, n_2 \,.\, \varepsilon = (1-n)\varepsilon. \tag{10}$$

Da nun im Elektrolyten überall Elektroneutralität herrschen muss, so muss $n_1 c_1 = n_2 c_2 = c$, der Konzentration des Elektrolyten in Grammäquivalenten, sein. Demnach gilt die durch Division erhaltene Gleichung:

$$\frac{U}{V} = \frac{n}{1-n}, \tag{11}$$

die Grössen n_1 und n_2, die Wertigkeiten der Ionen fallen also heraus. Multipliziert man noch die linke Seite von Gleichung (11) mit F, dem frühern Proportionalitätsfaktor, so erhält man:

$$\underline{\frac{l_K}{l_A} = \frac{n}{1-n};}$$

d. h. unabhängig von der Wertigkeit des Kations und Anions, in das der Elektrolyt zerfällt, gilt der Satz: Das Verhältnis der Überführungszahlen ist gleich dem Verhältnis der relativen Beweglichkeiten von Kation und Anion pro 1 Volt/cm.

Zerfällt der Elektrolyt aber in mehr als zwei Sorten von Ionen, so gilt, wie früher bewiesen, Gleichung (6) stets; die einfache Überführungsgleichung (7) verliert dann aber ihren Sinn. Man kann aber auch dann zwischen den Überführungszahlen der einzelnen Ionengattungen, unter denen stets der Bruchteil an Elektrizität zu verstehen ist, den das betreffende Ion beim Durchgange der Elektrizitätsmenge 1 durch den Elektrolyten mit sich führt, und ihren relativen Wanderungsgeschwindigkeiten pro 1 Volt/cm, sowie ihren Konzentrationen Gleichungen aufstellen, aus denen man im Verein mit Leitfähigkeitsmessungen (und eventuellen andern experimentellen Daten) die Einzelbeweglichkeiten bestimmen kann. Für den Fall der Dissociation:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \overset{-}{B}$$
$$AB \rightleftarrows \overset{++}{A} + \overset{-}{B},$$

also für den Fall eines Stufenkations und für den analogen Fall des analog gebauten Anions sind die Gleichungen von Kümmell[1]) und von B. D. Steele[2]) entwickelt. Ich gehe aber auf dieselben jetzt nicht weiter ein.

Aus dem nunmehr klar gemachten Begriff der Äquivalentleitfähigkeit bei ternären und noch höhern Elektrolyten ergibt sich, dass man bei ihnen, wenn sie nur zwei Sorten von Ionen liefern, ohne weiteres aus der Leitfähigkeit den Dissociationsgrad bestimmen kann, da für sie unterschiedslos die beiden Gleichungen gelten:

$$\mu = \alpha(l_A + l_K)$$
$$\mu_\infty = l_A + l_K$$

daher:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty},$$

Liefern die Elektrolyte bei der Dissociation aber mehr als zwei Ionengattungen, so kann man aus der Leitfähigkeit allein, ohne Heranziehung des Massenwirkungsgesetzes, den Dissociationsgrad nicht bestimmen; wohl aber liefert auch dann der Quotient ein rohes Bild der Dissociation.

Hat man es also mit einem ternären Elektrolyten zu tun, so wird man zunächst aus Gefrierpunktsbestimmungen die Zahl i berechnen, das ist die Zahl, in die ein aufgelöstes Mol zerfällt, um einen Anhaltspunkt für die Stärke der Dissociation zu bekommen. Dann wird man das einfachste Schema für seine Dissociation zugrundelegen und annehmen, dass er nur zwei Sorten von Ionen liefert und für diese Annahme den Dissociationsgrad aus der Gefrierpunktserniedrigung und den Leitfähigkeitsmessungen bei 0° berechnen. Stimmen die Werte nach beiden Methoden überein, so wird man annehmen können, dass der Elektrolyt tatsächlich nur zwei Sorten von Ionen liefert, wenn nicht besondere Ausnahmen vorliegen[3]).

Eine solche Ausnahme tritt ein, wenn der ternäre Elektrolyt zwar in zwei Stufen dissociiert:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \overset{-}{B}$$
$$\overset{+}{AB} \rightleftarrows \overset{++}{A} + \overset{-}{B},$$

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 975—977 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 729 (1902).
[3]) Vgl. K. Drucker, Z. f. Elektroch. **11**, 211—215 (1905).

aber die Wanderungsgeschwindigkeit des $\overset{+}{AB}$-Ions l^{+}_{AB} gleich der des $\overset{++}{A}$-Ions l^{++}_{A}, also gleich der des Ions mit gleichsinniger Ladung ist. Würde man hier den Dissociationsgrad α nach der früher abgeleiteten Formel:

$$\alpha = \frac{\Delta - \Delta'}{2\Delta'}$$

berechnen, also nach einer Formel, die für den Fall abgeleitet ist, dass der Elektrolyt nur zwei Sorten von Ionen liefert ($AB_2 \rightleftarrows \overset{++}{A} + 2\overset{-}{B}$), so würde diese Formel natürlich nicht einen den Tatsachen entsprechenden Dissociationsgrad ergeben. Versucht man aber, die Konzentration o der $\overset{-}{B}$-Ionen pro 1 Äquivalent AB_2 für die stufenweise Dissociation zu berechnen, so erhält man sie durch folgende Überlegung. Der Zuwachs an Molekülen, der durch Dissociation der Moleküle AB_2 verursacht wird, ist stets gleich der Zahl der $\overset{-}{B}$-Ionen. Man erhält daher für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung in 1000 g Wasser Δ die Proportion:

$$1 : 1 + 2o = \Delta' : \Delta$$

$$o = \frac{\Delta - \Delta'}{2\Delta'},$$

wo wieder Δ' die ohne Dissociation berechnete molekulare Gefrierpunktserniedrigung in 1000 g Wasser ist. — Wie man sieht, ist die richtig ermittelte Konzentration der $\overset{-}{B}$-Ionen numerisch gleich dem falsch berechneten Dissociationsgrad α. Also:

$$\underline{o \text{ richtig} = \alpha \text{ falsch.}}$$

Berechnet man ferner den Dissociationsgrad des Elektrolyten aus den gemessenen Leitfähigkeiten bei 0° nach der Formel $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$, so erhält man wieder einen falschen Dissociationsgrad, da diese Formel doch nur gilt, wenn der Elektrolyt zwei Sorten von Ionen liefert, und er doch, wie angenommen, stufenweise dissociieren soll.

Versucht man aber, die Konzentration der $\overset{-}{B}$-Ionen aus den Leitfähigkeitsdaten zu berechnen, und ist $\underline{l^{+}_{AB} = l^{++}_{A}}$, so erhält man folgende Gleichungen für die Äquivalentleitfähigkeiten:

$$\mu = m l^{++}_{A} + n l^{+}_{AB} + o l^{-}_{B}$$

$$\mu = l^{++}_{A} + l^{-}_{B},$$

in denen m, n, o, wie früher, die Äquivalente der einzelnen Ionengattungen pro 1 Äquivalent AB_2 bezeichnen.

Durch Gleichsetzung von l_{AB}^{+} und l_{A}^{++} erhält man weiter:

$$\mu = (m+n)\, l_{A}^{++} + o\, l_{B}^{-},$$

und da wegen der Elektroneutralität $m + n = o$ sein muss:

$$\mu = o\,(l_{A}^{++} + l_{B}^{-}),$$

daher:

$$\frac{\mu}{\mu_\infty} = o\,.$$

Man erhält also durch Division der beiden Leitfähigkeitswerte die richtige Konzentration der $\bar{B}$-Ionen. Diese ist nun, wie früher gezeigt, numerisch gleich dem falsch berechneten Dissociationsgrad α.

Hat man nun, ohne noch etwas von der Dissociation des ternären Elektrolyten zu wissen, zuerst die hypothetische Annahme gemacht, er gebe bei der Dissociation nur zwei Sorten von Ionen und den Dissociationsgrad aus der Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeitsmessungen bei 0° nach den Formeln:

$$\alpha = \frac{\Delta - \Delta'}{2\Delta'} \quad \text{und:} \quad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

berechnet, so erhält man nach beiden Methoden identische Werte. Man hat aber, wenn wirklich stufenweise Dissociation vorliegt, gar nicht den Dissociationsgrad, sondern nur die Konzentration der $\bar{B}$-Ionen bestimmt. — Findet man also bei einem ternären Elektrolyten gleichen Dissociationsgrad nach beiden Methoden, so kann Dissociation in nur zwei Sorten Ionen oder stufenweise Dissociation bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit der beiden gleich geladenen Ionen vorliegen. Hat man nun zur Annahme der stufenweisen Dissociation keine Veranlassung, so wird man die einfache Annahme der Dissociation in zwei Ionensorten machen. Hat man dagegen beispielsweise eine starke Aufbiegung der Leitfähigkeitskonzentrationskurve, so ist stufenweise Dissociation anzunehmen. Dann muss aber mit Notwendigkeit bei sehr guter Übereinstimmung der Dissociationsgrade die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden gleich geladenen Ionen gleich sein, wenn das Dissociationsschema:

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \overset{-}{B}$$
$$\overset{+}{AB} \rightleftarrows \overset{++}{A} + \overset{-}{B}$$

gültig ist. Findet man aber nach den oben erwähnten Formeln keine Übereinstimmung des Dissociationsgrades nach beiden Methoden, so

muss eine stufenweise Dissociation, Auftreten von Komplexionen usf. vorhanden sein[1]). Dann tritt auch gleichzeitig eine Variation der nach der Gleichung:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{l_K}{l_A}$$

gebildeten Überführungszahlen mit der Konzentration ein[2]).

Schon Arrhenius[3]), der den Gang des Quotienten aus dem i-Wert, der mittels Gefrierpunktserniedrigung gefunden war, und dem i-Wert aus Leitfähigkeitsmessungen bei den verschiedenen Elektrolyttypen verfolgte, fand erstens, dass dieser Quotient bei manchen Salzen von dem Wert 1 abweicht, und dass er speziell bei den Salzen der zweiwertigen Metalle mit zwei- und einwertigen Ionen einen Gang aufweist, den er teilweise durch Auftreten von Doppelmolekülen erklärt. van 't Hoff und Reicher[4]) wiesen dann darauf hin, dass die Nichtübereinstimmung der i-Werte bei $CaCl_2$ z. B. auf stufenweisen Zerfall in $\overset{+}{CaCl}$ und $\overset{-}{Cl}$ beruhen könne. Sodann machte Ostwald[5]) auf die stufenweise Dissociation der zweibasischen Säuren aufmerksam und erklärte sie damit[6]), dass das zweite Wasserstoffatom schwerer abdissociiert, weil der übrigbleibende Atomkomplex die neuerliche Aufladung durch die entstehende negative Elektrizität schwerer verträgt als die erste[7]).

Bredig[8]) wies dann auf die stufenweise Dissociation der Magnesiumsalze und ähnlicher Verbindungen hin. Später hat P. Calame[9]) eine grosse Zahl von Salzen organischer Säuren auf ihre Dissosiation mit der Gefriermethode untersucht und den gefundenen Dissociationsgrad mit der aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten verglichen, wobei in manchen Fällen Komplexionen konstatiert wurden.

Stimmen nun die nach den beiden Methoden bestimmten Dissociationsgrade nicht sehr gut überein, so wird man zunächst mit dem einfachen Schema:

---

[1]) Vgl. MacBain, Z. f. Elektroch. **11**, 215—223 (1905); ferner K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 602—608 (1901), und R. Luther, Z. f. Elektroch. **13**, 294—297 (1907).

[2]) K. Drucker, Z. f. Elektroch. **11**, 211—215 (1905).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 491 (1888); vgl. auch Kistiakowski, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 110 (1890).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 198 (1889).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 186 und 280 (1889).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 553 (1892).

[7]) Vgl. auch Walden, Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 446—447 (1891); Trevor, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 32 (1892); A. A. Noyes, ebenda **11**, 495 (1893).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 202 (1894).

[9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 401—420 (1898).

$$AB_2 \rightleftarrows \overset{+}{AB} + \overset{-}{B}$$
$$\overset{+}{AB} \rightleftarrows \overset{++}{A} + \overset{-}{B}$$

auszukommen suchen[1]), also bloss die Annahme eines Stufenions (ohne weitere Komplexionen oder Moleküle) machen. Man kann dann die Konzentration des Stufenions ohne Anwendung des Massenwirkungsgesetzes nach Überlegungen Kümmells[2]) innerhalb gewisser Grenzen bestimmen.

Bestimmt man nämlich die Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten AB_2:

$$\underline{\mu} = m l_A^{++} + n l_{AB}^{+} + o l_B = \underline{(o-n)\, l_A^{++} + n l_{AB}^{+} + o l_B^{-}} \qquad (1)$$

und die Konzentration o der B-Ionen, so kann man die Konzentration der AB-Ionen und ihre Wanderungsgeschwindigkeit l_{AB}^{+} in Grenzen einschliessen. Die Konzentration der B-Ionen kann man beispielsweise mittels Gefrierpunktserniedrigung, mittels des Prinzips der Isohydrie, durch Konzentrationsketten usf. bestimmen. Nimmt man dann für l_{AB}^{+} den kleinstmöglichen Wert 0 an, so ergibt sich für n, die Äquivalentmenge der Stufenionen pro 1 Äquivalent AB_2, der Minimalwert. Denn n ist nach obiger Gleichung:

$$n = \frac{\mu - o\,(l_{AB}^{+} + l_B^{-})}{l_{AB}^{+} - l_A^{++}}. \qquad (2)$$

Da der Zähler stets negativ ist und ebenso der Nenner, während die einzelnen Buchstabengrössen der Natur der Sache nach stets positiv sind, so folgt für $l_{AB}^{+} = 0$ der Minimalwert, den n annehmen kann. — Hat man anderseits bei einer Reihe von verschieden konzentrierten Lösungen die Leitfähigkeiten und die Konzentration o der $\overset{-}{B}$-Ionen festgestellt, so kann man für die konzentrierteste annehmen, es wären nur $\overset{+}{AB}$-Ionen und keine $\overset{++}{A}$-Ionen vorhanden. Dann ist $n = o$, und man kann den Maximalwert von l_{AB}^{+} aus Gleichung (1) berechnen. Dass dieser Wert ein Maximalwert ist, sieht man aus folgender Gleichung:

$$l_{AB}^{+} = \frac{\mu - o\,(l_A^{++} + l_B^{-}) + n l_A^{++}}{n} = \frac{\mu - o\,(l_A^{++} + l_B^{-})}{n} + l_A^{++} \qquad (3)$$

die für maximales n wegen des negativen Zählers ein Maximum von l_{AB}^{+} liefert. Berechnet man nun mit Hilfe dieses Maximalwertes l_{AB}^{+} die

---

[1]) Über die schematische Behandlung des Falles der Bildung von höher komplexen Ionen und Molekeln vgl. man K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 602—608 (1901) und MacBain, Z. f. Elektroch. 11, 215—223 (1905).

[2]) Z. f. Elektroch. 9, 975—977 (1903); 11, 94—99, 341—343 (1905).

Werte von n für die verdünntern Lösungen, so stellen diese nach (3) Maximalwerte dar. Man hat somit l_{AB}^{+} und n zwischen zwei Grössen eingegrenzt. Zur genauern Bestimmung der beiden Werte kann man noch Überführungsmessungen heranziehen, die neue Bedingungsgleichungen ergeben. Man vergleiche Kümmell[1]).

Werden die aus Leitfähigkeits-, Gefrierpunkts- und Überführungsmessungen berechneten Werte von n negativ, so erkennt man, dass das einfache Dissociationsschema nicht stimmt. Man muss dann höhere Komplexe in der Lösung annehmen.

Es ist aber zu betonen, dass selbst beim Vorhandensein einer stufenweisen Dissociation die Unterschiede der aus Gefrierpunkten und aus den Leitfähigkeiten nach dem Schema $AB_2 \rightleftarrows \overset{++}{A} + 2\overset{-}{B}$ berechneten Dissociationsgrade nicht allzu beträchtlich sein werden. Dies ergibt folgende Diskussion, die MacBain[2]) mit etwas anderer Bezeichnungsweise angestellt hat. Bei stufenweiser Dissociation gelten mit den alten Bezeichnungen die Gleichungen:

$$\mu = ml_A^{++} + n l_{AB}^{+} + o l_B^{-}$$

und:

$$\mu_\infty = l_A^{++} + l_B^{-}.$$

Berechnet man nun den Dissociationsgrad nach dem einfachen Schema ($AB_2 \rightleftarrows \overset{++}{A} + 2\overset{-}{B}$), so erhält man:

$$\alpha_1 = \frac{\mu}{\mu_\infty} = \frac{ml_A^{++} + n l_{AB}^{+} + o l_B^{-}}{l_A^{++} + l_B^{-}}.$$

Den Dissociationsgrad aus der Gefrierpunktserniedrigung nach dem einfachen Schema erhält man bekanntlich, wenn man den Zuwachs an Molen $(i-1)$ pro 1 Mol aufgelösten Elektrolyts durch 2 dividiert. Dieser Zuwachs ist in unserm Falle gleich $2o$, d. i. gleich der Anzahl der einwertigen B-Ionen in einem Mol AB_2. Der Dissociationsgrad ist also $o = \alpha_2$. Der Unterschied zwischen α_1 und α_2 ist nun gleich:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{(m-o)\, l_A^{++} + n\,(l_{AB}^{+})}{l_A^{++} + l_B^{-}} = n\,\frac{l_{AB}^{+} - l_A^{++}}{l_A^{++} + l_B^{-}}. \qquad (4)[3])$$

Da l_{AB}^{+} meist nur wenig kleiner als l_A^{++} ist, ist die Differenz von vornherein nicht allzu gross. Setzt man beispielsweise $l_{AB}^{+} = {}^1/_2\, l_A^{++}$, ferner $l_A^{++} = l_B^{-}$, und endlich $n = \frac{o}{3}$, d. h. $m = \frac{2o}{3}$, nimmt man

[1]) Z. f. Elektroch. **9**, 975—977 (1903); **11**, 94—99, 341—343 (1905).

[2]) Z. f. Elektroch. **11**, 215—223 (1905).

[3]) Diese Formel ist unabhängig davon gültig, nach welchem Ausdruck man den i-Wert berechnet.

also an, dass ebenso viele AB- als A-Molekeln vorhanden sind, so wird selbst bei dieser starken Ausbildung der ersten Stufe:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = -\frac{o}{3} \cdot \frac{1/2\, l_A^{++}}{2 l_A^{++}} = -\frac{o}{12},$$

daher: $$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_2} = -\frac{o}{12 . o} = -\frac{1}{12} = \text{ca. } 8\%.$$

In Worten ausgesprochen, heisst dies, dass die Differenz der beiden Dissociationsgrade nur 8% des nach der Gefriermethode berechneten beträgt. Ist gar, wie bei den Säuren, unter sonst gleichen Bedingungen $l_B^- = 5 l_A^{++}$, so erhält man für:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_2} = -\frac{o}{36} = \text{ca. } 3\%.$$

Die Differenz der beiden Dissociationsgrade ist demnach auf stufenweise Dissociation nicht sehr empfindlich, dagegen entdeckt man das komplexe Ion leichter durch Inkonstanz der Überführungszahl. — Sind aber ausser dem Stufenion noch komplexe Ionen oder Molekeln vorhanden, so sind die Differenzen zwischen beiden Methoden beträchtlich.

Die schematische Behandlung solcher Fälle siehe bei K. Drucker und MacBain[1]).

Einen genauern Einblick in die Dissociation der ternären Elektrolyte. die ein Stufenion liefern, gibt erst das Massenwirkungsgesetz. Bevor wir uns aber diesem zuwenden, seien nun die erläuterten Gesichtspunkte auf die Dissociation der Schwefelsauerstoffverbindungen angewendet.

IV. Dissociationsgrad des Natriumhydrosulfits und der Natriumsalze der übrigen Schwefelsauerstoffverbindungen.

1. Natriumhydrosulfit bei 0°.

Zur Berechnung des Dissociationsgrades von $Na_2S_2O_4$ benötigen wir zunächst der molekularen (oder äquivalenten) Leitfähigkeit bei 0°. Die Leitfähigkeiten wurden, wie bereits oben mitgeteilt, zum Teil direkt gemessen, zum Teil aus den bei 18·3° gefundenen Zahlen mit Hilfe der auf S. 266 gegebenen geradlinigen Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 18·3° berechnet. Die Werte von Λ_0 sind in der folgenden Tabelle und in einer Kurve (Fig. 8) verzeichnet. Sie ergeben eine gerade Linie.

[1]) Z. f. Elektroch. 11, 215—223 (1905).

Tabelle 27.

m	Λ_0	$\alpha_0 = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$	$i = 2\alpha + 1$
—	122	1·000	3·000
$^1/_{1024}$	112	0·918	2·836
$^1/_{512}$	110	0·902	2·804
$^1/_{256}$	107	0·877	2·754
$^1/_{128}$	103	0·844	2·688
$^1/_{64}$	98	0·803	2·606
$^1/_{32}$	91	0·746	2·492
$^1/_{16}$	85	0·697	2·394
$^1/_{8}$	76	0·627	2·254
$^1/_{2}$	48	0·393	1·786

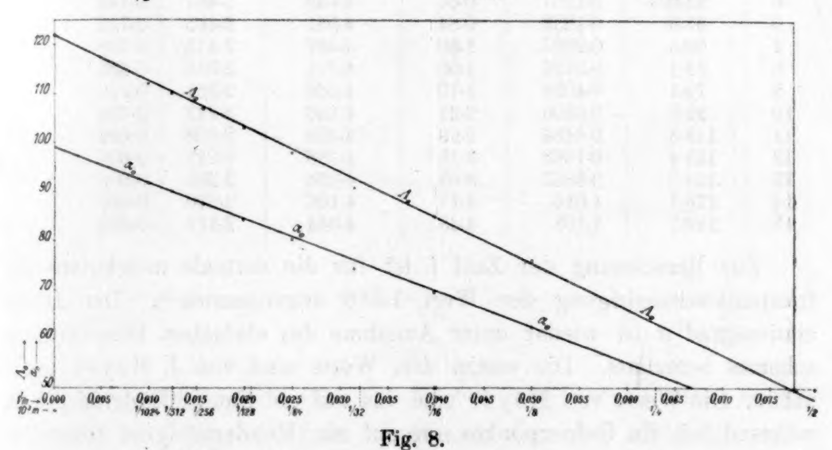


Fig. 8.

Unter m sind die Anzahl Mole $Na_2S_2O_4$ in 1000 ccm H_2O, unter Λ_0 die molekularen Leitfähigkeiten bei 0° verzeichnet, die fettgedruckten Werte sind direkt beobachtet, die übrigen aus denen bei 18·3° berechnet, nur der Wert für $^1/_2$-norm. Lösung ist aus der Kurve extrapoliert. Trägt man den gefundenen Dissociationsgrad, der unter Annahme des Schemas:

$$Na_2S_2O_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{Na} + \overset{-\,-}{S_2O_4}$$

berechnet ist, in ein Koordinatensystem ein mit der dritten Wurzel aus m als Abszisse, so erhält man wieder eine gerade Linie. In der letzten Kolumne sind endlich noch die i-Werte berechnet, d. h. die Zahl Moleküle, die aus einem aufgelösten Molekül $Na_2S_2O_4$ entsteht.

Andererseits kann man aus den von J. Meyer[1]) und mir[2]) be-

[1]) Habilitationsschrift, Breslau 1903, S. 25; Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 47 (1903).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, loc. cit.

stimmten Gefrierpunkten den Dissociationsgrad berechnen. Die Daten sind in der folgenden Tabelle vereinigt:

Tabelle 28.

Nummer des Versuchs	g $Na_2S_2O_4$ in 1000 g H_2O	Mole $Na_2S_2O_4$ in 1000 g H_2O m	Gefrierpunktserniedrigung t	Mol. Gefrierpunktserniedrigung $\Delta = \frac{t}{m}$	$i = \frac{\Delta}{1{\cdot}858}$	$\alpha_0 = \frac{i-1}{2}$	
1	3·94	0·02265	0·107	4·725	2·543	0·772	J. Meyer
2	5·28	0·03035	0·145	4·778	2·571	0·786	J. Meyer
3	7·80	0·04483	0·201	4·453	2·413	0·707	J. Meyer
4	10·5	0·06036	0·28	4·639	2·497	0·749	
5	21·0	0·1207	0·56	4·639	2·497	0·749	
6	31·9	0·1833	0·84	4·581	2·465	0·733	
7	50·4	0·2897	1·30	4·487	2·415	0·708	
8	63·1	0·3626	1·56	4·301	2·315	0·658	
9	70·1	0·4029	1·76	4·368	2·351	0·676	
10	92·3	0·5306	2·21	4·166	2·242	0·621	
11	112·3	0·6454	2·66	4·103	2·208	0·604	
12	133·4	0·7668	3·15	4·108	2·211	0·606	
13	154·3	0·8867	3·63	4·094	2·203	0·602	
14	176·7	1·016	4·17	4·106	2·210	0·605	
15	192·7	1·108	4·48	4·044	2·177	0·589	

Zur Berechnung der Zahl i ist für die normale molekulare Gefrierpunktserniedrigung der Wert 1·858 angenommen [1]). Der Dissociationsgrad α ist wieder unter Annahme des einfachen Dissociationsschemas berechnet. Die ersten drei Werte sind von J. Meyer beobachtet. Die Werte von Meyer sind bis auf ein Tausendstelgrad genau, während ich die Gefrierpunkte nur auf ein Hundertstelgrad feststellte, da es mir in erster Linie nur um Bestimmung des Zustandsdiagramms $Na_2S_2O_4-H_2O$ zu tun war. Kleine Fehler von t machen nun schon viel bei dem Wert von α aus.

Da nämlich:

$$\alpha = \frac{i-1}{2} = \frac{t - 1{\cdot}858\, m}{3{\cdot}716\, m}$$

ist, so ergibt sich durch logarithmisches Differenzieren:

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = \frac{dt}{t - 1{\cdot}858\, m}.$$

Nimmt man z. B. Versuch 4 mit der Gefrierpunktserniedrigung $0{\cdot}28^0$ und $m = 0{\cdot}06036$, so macht ein Fehler von $\pm 0{\cdot}01^0$ in der Gefrierpunktserniedrigung (ca. 3 %) einen prozentischen Fehler von α gleich $\pm 5{\cdot}95$ oder ca. ± 6 % aus. Trägt man nun die gefundenen α-Werte in ein Koordinatensystem ein (Abszissen $100\, m$, Ordinate α_0,

[1]) W. A. Roth, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 445 (1908).

Fig. 9), wobei die Werte von J. Meyer durch kleine Kreise, meine durch schiefe Kreuze dargestellt sind, so sieht man, dass die Werte von Versuch 4, 5, 6, 7 und 9 infolge Ungenauigkeit der Gefrierpunktserniedrigung um einige Prozente zu hoch liegen dürften. Die Kurve II stellt etwa den richtigen Verlauf der Dissociationsgrade α_0 aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnet dar. Man sieht, dass, etwa von Versuch 10 ($^1/_2$-norm.) ab, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und dementsprechend der Dissociationsgrad α_0 nahezu konstant werden. Nun kann man ja bekanntlich den i-Wert für Lösungen bis zur Kon-

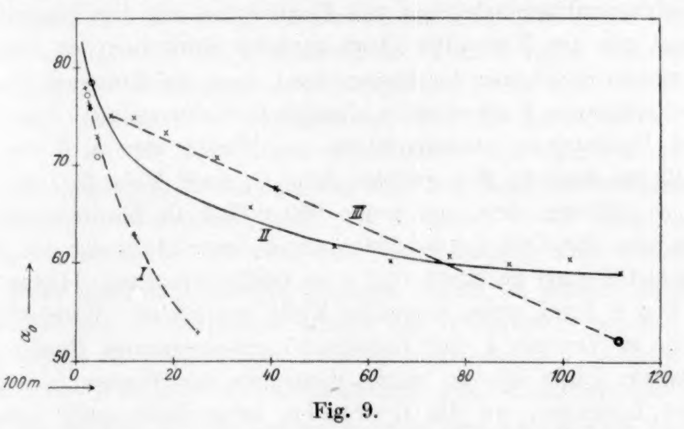


Fig. 9.

zentration 1-norm. nicht nach der für den verdünnten Zustand gültigen Formel $i = \frac{\Delta}{1{\cdot}858}$ berechnen. Legt man nun aber auch eine bis zur Konzentration von zweifacher Normalität gültige Formel von Washburn[1]) zugrunde, die dieser an einer grössern Zahl von Stoffen geprüft hat:

$$N' = 0{\cdot}009\,6895\,(\Delta t - 0{\cdot}00425\,\Delta t^2),$$

wo N' das Verhältnis der Molzahl gelöster Substanz zur Molzahl des Lösungsmittels bedeutet, während Δt die direkt beobachtete Gefrierpunktserniedrigung (nicht die molekulare) ist, so ergibt sich aus $N' = \frac{m'}{55{\cdot}55}$ für i der Ausdruck:

$$i = \frac{m'}{m} = \frac{55{\cdot}55\,.\,0{\cdot}009\,685\,(t - 0{\cdot}00425\,t^2)}{m} = \frac{0{\cdot}5380\,(t - 0{\cdot}00425\,t^2)}{m},$$

wo m' die Zahl der in 1000 g = 55·55 Mole Wasser durch Dissociation entstandenen Mole, m dagegen die ohne Dissociation berech-

[1]) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **5**, S. 506. Leipzig, S. Hirzel (1908).

neten Mole gelöster Substanz bedeuten. Berechnet man nun nach der entwickelten Formel für i den Wert bei Versuch 15, so erhält man die Zahl 2·132 (statt der frühern 2·177) und für α 0·566. Man sieht, dass dadurch die Zahlen nicht viel kleiner werden. Aus der Tatsache, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung und dementsprechend die i-Werte von $^1/_2$-norm. bis 1-norm. Lösung nahezu konstant bleiben, dürfte man wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf die Existenz von Hydraten in der Lösung schliessen können. Jones und Bassett[1]) konstatierten bekanntlich, dass die Kurven für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Elektrolyten mit der Normalität als Abszisse, von der Normalität O ab zunächst stark sich der Abszissenachse nähern (Rückgang der Dissociation), dann ein Minimum erreichen und bei steigender Konzentration allmählich wieder steigen. Das Steigen ist auf Hydratation zurückzuführen. — Nimmt man z. B. bei Versuch 15 an, dass ein Mol gelöstes $Na_2S_2O_4$ zwei Mole H_2O gebunden hätte, so würden dann nur mehr 960 g H_2O als Lösungsmittel vorhanden sein, die Zahl i würde sich unter Zugrundelegung der Washburnschen Formel zu 2·046 und α zu 0·523 berechnen. Dieser Wert ist in Fig. 9 durch einen doppelten Kreis bezeichnet. Verbindet man dann die in Versuch 4 und Versuch 15 entsprechenden Punkte durch eine gerade Linie III, so würde diese mit den Werten in den verdünnten Lösungen, wo die Hydratation keine Rolle spielt, vereinbar sein. Zu einer genauen Berechnung der Zusammensetzung des Hydrats nach der Methode von Jones würde man ausser genauern Gefrierpunktsbestimmungen noch die Leitfähigkeitswerte Λ_0 bei 0° für die konzentriertern Lösungen brauchen. Eine Extrapolation aus den in verdünntern Lösungen gemessenen Zahlen ist zu ungenau.

Vergleicht man nun die für die verdünntern Lösungen nach der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmethode berechneten Dissociationsgrade, so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 29.

m-Mole $Na_2S_2O_4$ pro 1 Liter	$\sqrt[3]{m}$	α_2 aus Gefrierpunkten	α_1 aus Leitfähigkeiten
0·02265	0·02830	0·772	0·78
0·03035	0·03119	0·786	0·76
0·04483	0·03552	0·707	0·73
0·06036	0·03922	0·749	0·70
0·1207	0·04942	0·749	0·63
0·2500	—	ca. 0·71	0·53

[1]) Am. chem. Journ. **33**, 534; **34**, 291 (1905)

Die Werte von α_1 sind in die Fig. 9 eingetragen (aufrechte Kreuze, Kurve I), die drei ersten Werte von α_1 und α_2 dürften wohl als übereinstimmend zu bezeichnen sein. Der Wert von α_2 des vierten Versuches ist wohl durch eine Ungenauigkeit der Gefrierpunktserniedrigung um 0·01° zu hoch ausgefallen. Im grossen und ganzen wird man sagen können, dass infolge der ziemlichen Übereinstimmung von α_1 und α_2 von ganz verdünnten Lösungen bis zu 0·05 mol.-norm. die Konzentration eines Stufenions $Na\bar{S_2O_4}$ in der Lösung keine grosse sein wird. Für konzentriertere Lösungen, etwa von 0·05 mol.-norm. ab, sieht man dagegen, dass α_1 von α_2 stark abweicht, oder dass Kurve I durchaus nicht mit II oder III zusammenfällt. Daraus muss man auf die Anwesenheit von Stufenionen oder komplexen Ionen und Molekeln in der Lösung schliessen. — Anzunehmen, dass die ganze Abweichung der Kurve I von II bloss durch Hydratation hervorgerufen sei, ist wohl nicht angängig, weil sonst die Zahl der Mole Hydratwasser auf 1 Mol $Na_2S_2O_4$ eine sehr grosse sein müsste. Wollte man nun zu entscheiden versuchen, ob man den Versuchsdaten bloss durch Annahme eines Stufenions $Na\bar{S_2O_4}$ genügen könnte, so müsste zuerst die Unsicherheit der Gefrierpunkte infolge der Hydratation behoben sein. Sodann würde es noch einiger Überführungsmessungen bedürfen, um im Sinne von Kümmel die Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit des $Na\bar{S_2O_4}$-Ions zu bestimmen, oder man könnte nach der oben abgeleiteten Formel:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = n \frac{l_{AB} - l_A}{l_A + l_B}$$

sowohl l_{AB} als n (Konzentration der Stufenionen) berechnen, zu welchem Zwecke man aber auch noch die Leitfähigkeiten konzentrierter Hydrosulfitlösungen bei 0° bestimmen müsste. — Jedenfalls ist α_1 kleiner als α_2, wie es die eben erwähnte Formel vorschreibt, so dass die Werte im Sinne des Auftretens eines Stufenions liegen. Die Zahl der Stufenionen in der einfach normalen Lösung dürfte allem Anscheine nach eine sehr beträchtliche sein; die Abspaltung des Natriums von dem Ion $Na\bar{S_2O_4}$ ist somit eine schwierige.

2. Natriumhydrosulfit 25°.

Aus dem auf S. 265 mitgeteilten Werten für die äquivalente Leitfähigkeit von Natriumhydrosulfitlösungen bei 25° berechnen sich folgende Dissociationsgrade nach der Formel $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$.

Tabelle 30.

V Volumen eines Äquivalents	α 25°	α 0°
4	0·642	0·627
8	0·700	0·697
16	0·750	0·746
32	0·800	0·803
64	0·829	0·844
128	0·858	0·877
256	0·892	0·902
512	0·917	0·918
∞	1·000	1·000

Durch Vergleich mit den daneben gestellten Dissociationsgraden von 0° erkennt man, dass sich die Dissociation nur sehr wenig mit der Temperatur ändert; die Dissociationswärme kann demnach nur eine sehr geringe sein, was auch für die Natriumsalze der übrigen Schwefelsauerstoffverbindungen gilt. Von einer Berechnung derselben nach Arrhenius[1]) sehe ich wegen der geringen Temperaturabhängigkeit des Dissociationsgrades ab.

3. Natriumsalze der übrigen Schwefelsauerstoffverbindungen bei 25°.

Aus den S. 269 und 270 mitgeteilten Äquivalentleitfähigkeitsdaten bei 25° habe ich die Dissociationsgrade der betreffenden Salze nach der Formel $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechnet.

Tabelle 31.

Na_2SO_3

v Volumen eines Äquivalents	α 25°
0·25	0·224
0·50	0·345
1·00	0·440
2	0·524
4	0·594
8	0·653
16	0·718
32	0·772
64	0·828
128	0·870
256	0·904
512	0·925
1024	0·936
∞	1·000

Tabelle 32.

Na_2SO_4

$\frac{1}{v}$	α 25°
2	0·348
1	0·445
0·5	0·519
0·2	0·619
0·1	0·682
0·05	0·726
0·02	0·797
0·01	0·837
0·005	0·874
0·002	0·910
0·001	0·926
0·0005	0·941
0·0002	0·948
0·0001	0·963
0·0000	1·000

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 349 (1889).

Tabelle 33.

$Na_2S_2O_8$

V	α 25°
32	0·787
64	0·838
128	0·882
256	0·912
512	0·934
1024	0·934
∞	1·000

Tabelle 34.

$Na_2S_2O_6$

V	α 25°
16	0·743
32	0·806
64	0·854
128	0·889
256	0·910
512	0·931
1024	0·951
∞	1·000

Auch hier habe ich mangels direkter Vergleichbarkeit die Dissociationsgrade der Kaliumsalze der Polythionsäuren und der Überschwefelsäure nicht berechnet. Sie ergeben sich als durchaus von sehr ähnlicher Grösse als die der Natriumsalze. Diese sind, wie schon erwähnt, nicht gemessen.

Wie man aus den mitgeteilten Daten sieht, sind die Dissociationsgrade bei allen Natriumsalzen in der gleichen Verdünnung nahezu dieselben. — Da, wie ich soeben an dem Beispiel des Hydrosulfits zeigte, der Temperatureinfluss auf die Dissociation nur ein sehr geringer ist, so kann man nun die bei 25° mit Hilfe der Leitfähigkeit gemessenen Dissociationsgrade mit denen nach der Gefriermethode bei 0° gemessenen, soweit Daten vorliegen, vergleichen, um die Existenz von Stufen- oder Komplexionen zu entdecken.

Im folgenden sind nun die Dissociationsgrade der Natriumsalze aus Gefrierpunkten berechnet, soweit Daten vorliegen.

Tabelle 35.

Na_2SO_3[1]).

m Mole auf 1000 g H_2O	Δ Mol. Gefrierpunktserniedrigung	$i = \frac{\Delta}{1{\cdot}858}$	$\alpha = \frac{i-1}{2}$
0·1044	4·51	2·427	0·714
0·3397	3·74	2·013	0·507
0·7080	3·38	1·819	0·410

Tabelle 36.

Na_2SO_4[2]).

m	Δ	$i = \frac{\Delta}{1{\cdot}858}$	$\alpha = \frac{i-1}{2}$	Beob.
0·01	5·10	2·745	0·873	L
0·05	4·59	2·470	0·735	L
0·0587	4·80	2·583	0·792	R

[1]) K. Barth, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 185 (1892).

[2]) Raoult, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 489 (1888); Loomis, Wied. Ann. **57**, 503 (1896).

m	Δ	$i = \frac{\Delta}{1.858}$	$\alpha = \frac{i-1}{2}$	Beob.
0.100	4.34	2.337	0.669	*L*
0.1431	4.36	2.346	0.673	*R*
0.200	4.07	2.191	0.596	*L*
0.300	3.87	2.083	0.542	*L*
0.3284	3.92	2.110	0.555	*R*

Tabelle 37.

$Na_2S_2O_3$[1]).

m	Δ	$i = \frac{\Delta}{1.858}$	$\alpha = \frac{i-1}{2}$
0.202	4.23	2.276	0.638
0.404	3.93	2.114	0.557
0.535	3.70	1.991	0.496

Tabelle 38.

$Na_2S_2O_8$[2]).

m	Δ	$i = \frac{\Delta}{1.858}$	$\alpha = \frac{i-1}{2}$
0.01666	5.145	2.769	0.885
0.02632	5.045	2.719	0.860
0.06319	5.081	2.734	0.867

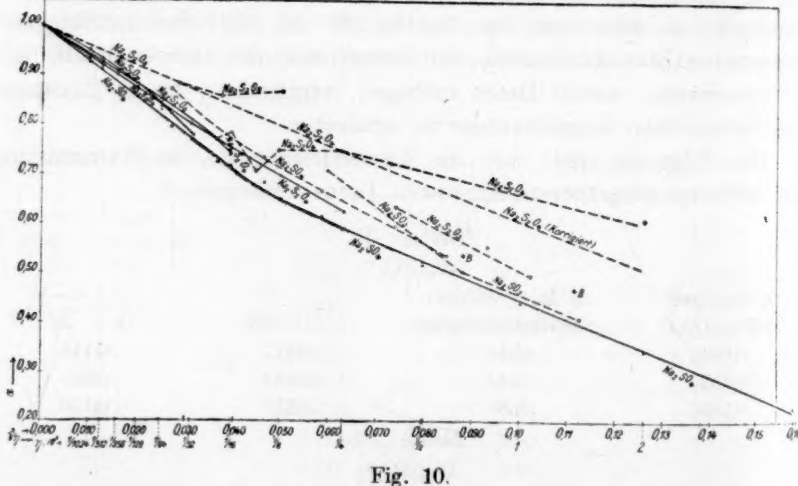


Fig. 10.

Zum Zwecke des Vergleichs der Dissociationsgrade nach beiden Methoden habe ich nun die Dissociationsgrade aus den Leitfähigkeiten für dieselben Konzentrationen, wie sie bei den Gefrierversuchen vorliegen, graphisch interpoliert. Die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissociationsgrade sind nämlich in Fig. 10 als Ordinaten eingetragen,

[1]) **Richards** u. **Faber**, Am. Chem. Journ. **21**, 172 (1899).

[2]) J. **Meyer**, Habilitationsschrift S. 18, Breslau 1903.

während die Abszissen die dritten Wurzeln aus den Äquivalentkonzentrationen pro 1 ccm sind. Die Kurven für die Leitfähigkeitsdissociationsgrade sind ausgezogen, die einzelnen Werte durch schiefe Kreuze angegeben. Die Kurven für die eingezeichneten Salze (Na_2SO_4, Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_4$ und $Na_2S_2O_6$) fallen alle nahe zusammen; die Kurven für Na_2SO_3 und Na_2SO_4 sogar so nahe, dass nur eine Linie gezogen ist. Die graphisch aus den Leitfähigkeiten interpolierten Werte sind mit denen aus den Gefrierpunkten in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tabelle 39.

Na_2SO_3.

$\eta \cdot 10^3$ = Äquivalente pro 1 ccm	$\sqrt[3]{\eta}$	α_g	α_L
0·2888	0·05933	0·714	0·605
0·6794	0·08792	0·507	0·49
1·4160	0·1123	0·410	0·40

Tabelle 40.

Na_2SO_4.

$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	α_g	α_L
0·02	0·0271	0·873	0·80
0·10	0·0464	0·735	0·68
0·20	0·0584	0·669	0·61
0·40	0·0737	0·596	0·55
0·60	0·0844	0·542	0·50

Tabelle 41.

$Na_2S_2O_3$.

$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	α_g	α_L
0·404	0·07392	0·638	ca. 0·56
0·808	0·09313	0·557	0·48
1·070	0·1023	0·496	0·44

Tabelle 42.

$Na_2S_2O_4$.

$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	α_g		α_L
0·0453	0·0357	0·772	J. Meyer	0·78
0·0607	0·03929	0·786	J. Meyer	0·76
0·0897	0·04474	0·707	J. Meyer	0·73
0·1207	0·04941	0·749		0·70
0·2414	0·06226	0·749		0·63
0·5000	—	ca. 0·71		0·53

Tabelle 43.
$Na_2S_2O_6$.

$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	α_g	α_L
0·02332	0·02857	0·885	0·83
0·05264	0·03748	0·860	0·78
0·1264	0·05016	0·867	ca. 0·71

Unter α_g sind die Dissociationswerte aus Gefrierpunkten, unter α_L die aus Leitfähigkeiten verzeichnet. Bei Na_2SO_4 sind nur die Werte von Loomis verwendet. Bei $Na_2S_2O_3$ mussten die Dissociationsgrade aus den Leitfähigkeiten extrapoliert werden, was mit genügender Sicherheit geschehen kann, da die Kurve von $Na_2S_2O_3$ der von Na_2SO_3 parallel läuft. Dasselbe gilt für den letzten Leitfähigkeitsdissociationsgrad beim Hydrosulfit. Um einen anschaulichern Überblick über die Dissociationsverhältnisse zu geben, als ihn die mitgeteilten Tabellen gewähren, sind in Fig. 10 nun auch die Werte für die Gefrierpunktsdissociationsgrade eingetragen (kleine Kreise) und durch gestrichelte Kurven verbunden. Was sich zunächst allgemein feststellen lässt, ist der Umstand, dass sämtliche Gefrierdissociationsgrade über denen aus der Leitfähigkeit liegen. Somit kann man sagen, dass bei allen betrachteten Natriumsalzen Stufenionen (oder Komplexionen oder Komplexmoleküle) vorhanden sind. — Wie schon aus der Gleichung für einen Elektrolyten AB_2:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = n \frac{l_{AB} - l_A}{l_A + l_B}$$

folgt, nimmt die Differenz beider Dissociationsgrade mit wachsendem n (Konzentration der Stufenionen AB) zu. Die Kurven konvergieren gegen den Dissociationsgrad 1·00 bei wachsender Verdünnung, bei steigender Konzentration dagegen divergieren sie.

Bei den einzelnen Salzen ist zu bemerken, dass in dem aufgezeichneten Intervall die Kurven für die beiden Dissociationsgrade bei Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$ durchaus parallel gehen. Bei Na_2SO_3 bedeuten die Kreise Werte, wie sie aus den von W. A. Roth[1]) nach den Zahlen Barths berechneten, molekularen Gefrierpunktserniedrigungen folgen. Da aber die spezifischen Gewichte der Lösungen nicht bekannt sind, habe ich auch die α-Werte, wie sie sich aus den von Barth[2]) selbst gegebenen i-Werten berechnen, eingezeichnet (Kreis mit Kreuz). Nimmt man diese zweiten Werte, so dürfte auch die Kurve des Gefrierdisso-

[1]) Landolt-Börnstein, 3. Aufl. S. 489.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 185 (1892).

ciationsgrades für Na_2SO_3 der von α_L parallel laufen. Endlich ist beim Hydrosulfit zu bemerken, dass, wie schon erwähnt, die Kurve für α_g in den Gebieten höherer Konzentration stark von der von α_L divergiert, bei geringerer Konzentration tritt Konvergenz ein. Die Zickzackkurve ist natürlich durch Versuchsfehler verursacht. Ein Teil der Divergenz in den Gebieten hoher Konzentration ist, wie erwähnt, auf Rechnung der Hydratation zu setzen. Für den Fall, dass ein Mol $Na_2S_2O_4$ zwei Mole H_2O bindet, ist eine roh korrigierte Kurve ($Na_2S_2O_4$ korrigiert) angedeutet. — Bei $Na_2S_2O_6$ ist α_g der konzentriertesten Lösung durch Versuchsfehler offenbar zu gross geworden. Am stärksten komplex von den betrachteten Salzen ist allem Anschein nach das Hydrosulfit; die beiden Natriumatome, die an der Schwefel—Sauerstoffbrücke[1]) sitzen, sind verschieden schwer abspaltbar; der Sulfoxylatschwefel (vierwertig) hält das Natriumatom mit anderer Kraft als der Sulfitschwefel (sechswertig). Vom Versuch einer quantitativen Berechnung der Konzentration der Stufen- (oder Komplexionen) in den betrachteten Natriumsalzen sehe ich ab.

Während die Natriumsalze der Schwefelsauerstoffsäuren die stufenweise Dissociation zeigen, tun dies die Kaliumsalze nicht, wie dies der Vergleich der nach den verschiedenen Methoden bestimmten Dissociationsgrade bei K_2SO_4[2]) und bei $K_2S_2O_8$[3]) zeigt. Das Kalium hat bekanntlich eine stärkere Elektroaffinität als das Natrium[4]) und ist daher leichter als Kation abspaltbar.

V. Dissociationsgrad der Schwefelsauerstoffsäuren bei 25°.

In der folgenden Tabelle sind die Dissociationsgrade der Schwefelsauerstoffsäuren aus den früher gegebenen Leitfähigkeiten bei 25°, nach der Formel $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechnet.

Tabelle 44.

H_2SO_4.

$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	α
0·5	0·0794	0·519
0·3	0·0669	0·533
0·2	0·0584	0·542
0·1	0·0464	0·570

[1]) Siehe meine Monographie, Teil I, loc. cit.

[2]) Drucker, Z. f. Elektroch. **11**, 213 (1905).

[3]) G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 554 (1898).

[4]) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	α
0·05	0·0368	0·643
0·03	0·0311	0·691
0·02	0·0271	0·728
0·01	0·0216	0·783
0·005	0·0170	0·838
0·002	0·0126	0·893
0·001	0·0100	0·918
—	0·0000	1·000

Tabelle 45.

H_2SO_3.

$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	$\alpha_2 = \frac{\mu}{424}$	$\alpha_1 = \frac{\mu}{202 \cdot 5}$	
2·075	0·1276	0·0559	0·117	*Kerp und Baur*
1·047	0·1015	0·0771	0·164	
0·5164	0·0802	0·1042	0·218	
0·1989	0·0584	0·159	0·332	
0·0994	0·0463	0·200	0·419	
0·04995	0·0368	0·255	0·512	
0·02522	0·0293	0·288	0·604	
$^1/_{16}$	—	0·223	0·467	*Barth und Ostwald*
$^1/_{32}$	—	0·267	0·566	
$^1/_{64}$	—	0·313	0·654	
$^1/_{128}$	—	0·351	0·734	
$^1/_{256}$	—	0·381	0·798	
$^1/_{512}$	—	0·408	0·854	
$\frac{1}{\infty}$	—	1·000	1·000	

Tabelle 46.

$H_2S_2O_3$.

$\eta \cdot 10^3$	α
$^1/_{32}$	0·667
$\frac{1}{\infty}$	1·000

Tabelle 47.

$H_2S_2O_4$.

$\eta \cdot 10^3$	α
$^1/_8$	0·422
$^1/_{16}$	0·502
$^1/_{32}$	0·555
$^1/_{64}$	0·556
$^1/_{128}$	0·705
$\frac{1}{\infty}$	1·000

Wie immer, bedeuten auch hier die η-Werte die Zahl Äquivalente pro 1 ccm. Bei der schwefligen Säure stehen unter α_1 die Dissociationsgrade, die unter der Annahme, dass H_2SO_3 ein binärer Elektrolyt ist ($H_2SO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + H\overset{-}{SO_3}$) berechnet sind, unter α_2 die unter Annahme des Dissociationsschemas:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overset{--}{SO_3}.$$

Tabelle 48.

$H_2S_2O_6$.

$\eta \cdot 10^3$	α
$^1/_2$	0·807
$^1/_4$	0·814
$^1/_8$	0·845
$^1/_{16}$	0·868
$^1/_{32}$	0·885
$^1/_{64}$	0·904
$^1/_{128}$	0·915
$^1/_{256}$	0·922
$^1/_{512}$	0·931
$\frac{1}{\infty}$	1·000

Tabelle 49.

$H_2S_4O_6$.

$\eta \cdot 10^3$	α
$^1/_4$	0·859
$^1/_8$	0·880
$^1/_{16}$	0·911
$^1/_{32}$	0·927
$^1/_{64}$	0·951
$^1/_{128}$	0·967
$^1/_{256}$	0·977
$^1/_{512}$	0·993
$\frac{1}{\infty}$	1·000

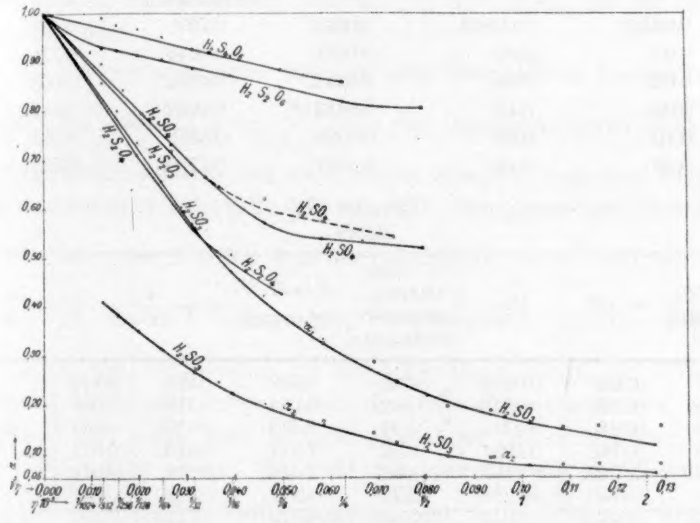


Fig. 11.

Den Wert μ_∞ für α_1 erhält man durch Addition der Beweglichkeit des Wasserstoffions bei 25° (353) und der Beweglichkeit des $H\bar{S}O_3$-Ions (52) und Division der Summe durch 2, da auf 1 Äquivalent H_2SO_3 nur $^1/_2$ Äquivalent $\overset{+}{H}$-Ion kommt, zu 202·5 Ω. Den Wert für das $H\bar{S}O_3$-Ion erhalten Kerp und Baur[1]) durch Subtraktion der Beweglichkeit des Natriumions von der Leitfähigkeit des $NaHSO_3$ bei der Verdünnung $v = 1024$ (siehe auch weiter unten). Für α_2 ist der Wert μ_∞, wie früher gezeigt, 424 reziproke Ohm.

Die so berechneten Dissociationsgrade sind wieder in ein Koordinatensystem in der früher bereits erwähnten Weise eingetragen (Fig. 11)

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **26**, 299 (1907).

und die Punkte (schiefe Kreuze) durch ausgezogene Linien verbunden. Bei der schwefligen Säure sind die Werte von Kerp und Baur durch aufrechte Kreuze, die von Barth-Ostwald durch schiefe Kreuze bezeichnet. Die Reihenfolge der Säuren nach der Stärke ihres so berechneten Dissociationsgrades ist die folgende: H_2SO_3, $H_2S_2O_4$, $H_2S_2O_3$, H_2SO_4, $H_2S_2O_6$, $H_2S_4O_6$.

Zieht man nun zum Vergleich die aus Gefrierpunkten berechneten Dissociationsgrade heran, so liegen Daten nur bei H_2SO_4 und H_2SO_3 vor.

Tabelle 50.
H_2SO_4.

m Mole H_2SO_4 auf 1000 g H_2O	$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	t beobachtete Gefrierpunkts-erniedrigung	$\alpha = \frac{i-1}{2}$
0·00461	0·00922	0·0210	0·022	0·792
0·01	0·02	0·0271	0·0449	0·715
0·02	0·04	0·0342	0·0862	0·663
0·05	0·10	0·0464	0·2062	0·619
0·10	0·20	0·0584	0·3970	0·573
0·20	0·40	0·0737	0·7700	0·539

Tabelle 51.
H_2SO_3.

N Mole SO_2 auf 1000 g H_2O	$\eta \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{\eta}$	$\varDelta$ beob. Gefrier-punktser-niedrigung	$\varDelta' = E.N$ $E = 1·85$	$\alpha = \frac{\varDelta}{\varDelta'}$	$\alpha_2 = \frac{\alpha_1}{2}$	
0·161	0·322	0·0686	0·382	0·297	0·286	0·143	Kerp u. Baur
0·299	0·598	0·0843	0·662	0·554	0·195	0·098	
0·408	0·816	0·0935	0·894	0·754	0·185	0·093	
0·633	0·266	0·1081	1·352	1·172	0·154	0·077	
0·786	1·572	0·1162	1·682	1·453	0·157	0·079	
1·065	2·130	0·1286	2·279	1·971	0·156	0·078	
0·1001	0·2002	0·0585	0·245	0·185	0.325	0·163	Walden Centnerszwer
0·2013	0·4026	0·0738	0·464	0·372	0·246	0·123	
0·4053	0·8106	0·0933	0·888	0·750	0·184	0·092	

Die Daten der Schwefelsäure stammen von Loomis[1]) und Wildermann[2]), α ist unter Annahme des Zerfalls der Schwefelsäure nach dem Schema:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overset{--}{SO_4}$$

berechnet.

Die Daten der schwefligen Säure stammen von W. Kerp und K. Baur (loc. cit.), sowie von Walden und Centnerszwer[3]). α_1 ist

[1]) Wied. Ann. **51**, 516 (1894) und **60**, 536 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 241 (1896); vgl. K. Drucker, ebenda **38**, 606 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 459 (1903).

unter der Annahme berechnet, dass H_2SO_3 ein binärer Elektrolyt ist, α_2 dagegen unter der Annahme eines Zerfalls in drei Ionen, ohne dass ein Stufenion auftritt. — Die Werte von α aus den Gefrierpunkten sind sowohl bei H_2SO_4 als H_2SO_3 in Fig. 11 eingetragen (Kreise). — Wie man sieht, fallen bei H_2SO_4 die aus den Leitfähigkeiten und Gefrierpunkten berechneten Werte nahe zusammen. Wie schon früher abgeleitet, können selbst bei namhafter Konzentration der Stufenionen die nach den verschiedenen Methoden berechneten Dissociationsgrade infolge der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffions nur wenig differieren. Doch ist in den verdünntern Lösungen der H_2SO_4 die Übereinstimmung eine so vorzügliche, dass die Annahme einer gleichen Beweglichkeit des zweifellos vorhandenen $H\bar{S}O_4$-Ions mit der des $\bar{\bar{S}}O_4$-Ions nahe liegt.

Bei der Schwefelsäure kann in dem betrachteten Konzentrationsintervall der Quotient $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ nicht den Dissociationsgrad nach einem binären Zerfall, sondern nur nach einem ternären bedeuten, weil ja in dem betrachteten Intervall die aus den Gefrierpunkten berechneten i-Werte weit über 2 liegen, und der Quotient $\alpha_1 = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ mit der Grösse $\alpha_2 = \frac{i-1}{2}$, die sich auf ternären Zerfall bezieht, übereinstimmt. Anders liegen die Verhältnisse bei der schwefligen Säure, die etwas eingehender beleuchtet seien. Dass die schweflige Säure ein ternärer Elektrolyt ist, kann man zunächst aus ihrer Molekularformel H_2SO_3 entnehmen. Eine Säure, die zwei Wasserstoffatome im Molekül hat, muss bei genügender Verdünnung einmal beide $\overset{+}{H}$-Ionen abspalten. Aus der Tatsache der Existenz der Salze $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 und des weiter unten nachgewiesenen Zerfalls des $H\bar{S}O_3$-Ions im Bisulfit in $\overset{+}{H}$-Ion und $\bar{\bar{S}}O_3$-Ion folgt ebenfalls, dass H_2SO_3 ein ternärer Elektrolyt ist. Aus den i-Werten, die man aus Gefrierpunktsbestimmungen berechnen kann, ist nicht zu ersehen, dass H_2SO_3 ein ternärer Elektrolyt ist, da in der verdünntesten, bis jetzt gemessenen Lösung (0·161-mol.-norm.) i erst den Wert 1·29 hat. Ebenso wenig könnte man dies aus der Leitfähigkeitskonzentrationskurve entnehmen, die bis zur grössten gemessenen Verdünnung ($^1/_{512}$-äquivalent-norm.) nahezu geradlinig verläuft. Würde man nun die Leitfähigkeitskonzentrationskurve geradlinig extrapolieren, so käme man zu einem Wert von μ_∞ etwa 203 (siehe oben). Berechnet man, wie oben geschehen, die Werte des Quotienten

$\alpha_1 = \frac{\mu}{203}$, so würde, wenn 203 wirklich der Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit bei äusserster Verdünnung wäre, α_1 den Dissociationsgrad bedeuten, gleichgültig, ob das Dissociationsschema wäre (vgl. S. 292):

$$\text{(I)} \quad H_2SO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + H\overset{-}{SO_3} \quad \text{oder (II)} \quad H_2SO_3 \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overset{=}{SO_3}.$$

Berechnet man nun anderseits aus den festgelegten i-Werten der Gefrierpunktserniedrigung den Dissociationsgrad nach (I) oder (II) $(\alpha_1 = 2\alpha_2)$, was in Tabelle 51 geschehen ist, so sieht man, dass α_1 aus Gefrierpunkts- und α_1 aus Leitfähigkeitsmessung übereinstimmen; dagegen stimmt α_1 aus Leitfähigkeitsmessung nicht mit α_2 aus Gefrierpunktsmessung überein. Man würde sich somit in dem betrachteten Intervall für eine binäre Dissociation entscheiden.

Nun weiss man aber anderseits nach obigen Erwägungen, dass H_2SO_3 ein ternärer Elektrolyt ist, und dass es in unendlicher Verdünnung den Wert $\mu_\infty = 424$ rez. Ω zeigen muss, wie aus der Addition der bekannten Beweglichkeit des $\overset{+}{H}$-Ions (353) und der aus Messungen am Na_2SO_3 abgeleiteten Beweglichkeit des $\overset{=}{SO_3}$-Ions (71) hervorgeht. Würde man nun den Quotienten $\alpha_2 = \frac{\mu}{424}$ bilden (Tabelle 56), so bekäme man für den Dissociationsgrad nur etwa den halben Wert wie früher α_2 ca. $\frac{\alpha_1}{2}$, da ja die Beweglichkeit des Anions neben der des $\overset{+}{H}$-Ions nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Würde man nun aus Gefrierpunktsmessungen zu entscheiden suchen, ob dieser Quotient $\alpha_2 = \frac{\mu}{424}$ sich auf eine binäre oder ternäre Dissociation bezieht, so würde man sehen (Tabelle 45 und 51), dass α_2 aus Leitfähigkeit und α_2 aus Gefrierpunkten (für die ternäre Dissociation berechnet) übereinstimmen. Man würde sich somit von diesem Gesichtspunkte für eine ternäre Dissociation in dem betrachteten Gebiet entscheiden.

Wenn nun sogar in dem betrachteten Konzentrationsintervall tatsächlich eine Dissociation nach dem Stufenschema stattfände:

$$\left.\begin{array}{l} H_2SO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + H\overset{=}{SO_3} \\ H\overset{=}{SO_3} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{=}{SO_3}, \end{array}\right\} \quad \text{(III)}$$

so würde man nicht einmal dies an einer grössern Unstimmigkeit von α_2 nach Leitfähigkeit und Gefrierpunkt merken, was eine Folge der grossen Beweglichkeit des $\overset{+}{H}$-Ions ist. (S. 298).

Man kann also aus dem Grade der Übereinstimmung der Werte von α_1, die aus Leitfähigkeit und Gefrierpunkt ermittelt worden sind, bei H_2SO_3 in dem beobachteten Konzentrationsintervall nicht entscheiden, ob die schweflige Säure nach Schema (I), (II) oder (III) dissociiert. — In Fig. 11 schliessen sich die Kurven mit Kreisen und Punkten sowohl für α_1 als α_2 aneinander an. — Diese Überlegung gilt offenbar nicht allein für H_2SO_3, sondern für jede Säure H_2A, wenn man bei ihr entscheiden soll, ob sie in einem bestimmten Intervall, wo die i-Werte aus Gefrierpunkten, den Wert 2 nicht überschreiten, nur in zwei Ionen oder in drei Ionen (aber nur zwei Sorten von Ionen) zerfällt.

Stets gilt nämlich die Beziehung $\mu_{\infty 1}$ nahe gleich $\frac{\mu_{\infty 2}}{2}$, also auch α_1 aus Leitfähigkeit gleich $2\alpha_2$ aus Leitfähigkeit.

Und ebenso gilt stets für die Gefrierpunktsmessungen, da $\alpha_1 = i - 1$ und $\alpha_2 = \frac{i-1}{2}$ ist, α_1 aus Gefrierpunkten gleich $2\alpha_2$ aus Gefrierpunkten. Da nun in dem betrachteten Intervall die Säure tatsächlich entweder in zwei oder drei Ionen zerfallen muss, also entweder α_1 oder α_2 aus den Gefriermessungen richtig sein muss, so muss einer der α-Werte aus den Gefrierpunkten mit einem der α-Werte aus den Leitfähigkeiten notwendigerweise stets zusammenfallen; dann gilt dies aber auch nach obigen Gleichungen mit Notwendigkeit für das übrig bleibende α-Paar. Auch die Gegenwart eines Stufenions ändert an dieser Überlegung nichts. — Somit ist ohne Heranziehung des Massenwirkungsgesetzes die Sachlage nicht zu entscheiden.

Wie weiter unten gezeigt, verhält sich die schweflige Säure bis zu hohen Verdünnungen ($^2/_{100}$-äquivalent-normal) wesentlich als binärer Elektrolyt. Bis zu diesen Verdünnungen ist α_1 der richtige Dissociationsgrad, der den Bruchteil der zerfallenen Moleküle ausdrückt. Bei den extremsten Verdünnungen (von vielleicht 0·0001-äquivalent-normal oder noch tiefer) ab, dürfte H_2SO_3 als wesentlich in $\overset{+}{H}$-Ion und $\overset{--}{SO_3}$-Ion zerfallen angesehen werden, so dass in diesen Verdünnungen die Zahl der $\overset{--}{HSO_3}$-Ionen neben der der $\overset{--}{SO_3}$-Ionen keine Rolle spielt. Für diese Verdünnungen ist α_2 richtig. Bei den dazwischenliegenden Verdünnungen, wo das Stufenion in grösserer Konzentration vorhanden ist, wird der Dissociationsgrad weder durch α_1, noch durch α_2 ausgedrückt, sondern die Kurve des wahren Dissociationsgrades bewegt sich von der α_1-Kurve zu der α_2-Kurve hin. In diesem Bereich stellt das nach den beiden (elektrischen und kryoskopischen), zu nahe identischen Resultaten führenden Methoden berechnete α_2, wenn auch nicht den wahren

Dissociationsgrad, so doch die Zahl Wasserstoffionen mit grosser Annäherung dar, die auf 1 Äquivalent H_2SO_3 kommen. Dies erhellt daraus, dass ja α_2 nach der Formel $\frac{i-1}{2}$ berechnet wurde. Da weiter nach dem Schema:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{HSO_3}$$
$$\overline{HSO_3} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{\overline{SO_3}},$$

die Zahl der entstehenden Wasserstoffionen auf 1 Mol H_2SO_3 stets gleich der Zahl der überhaupt vorhandenen Moleküle (i) vermindert um 1 ist, so erhellt die Richtigkeit obiger Darlegung. Für die übrigen Schwefelsauerstoffsäuren gelten ähnliche Überlegungen. In dem eingezeichneten Intervall ($^1/_2$—$^1/_{1000}$-äquivalent-normal) ist, wie bereits erwähnt, die Schwefelsäure nicht mehr im Stadium des binären Elektrolyten (i grösser als 2) und das Gleiche gilt für die $H_2S_2O_3$ und $H_2S_2O_4$ (siehe weiter unten), die ähnlich gebaute Leitfähigkeits-, Konzentrations- und Dissociationsgradkonzentrationskurven wie H_2SO_4 haben. Aber auch diese drei Säuren werden bei höhern Konzentrationen Gebiete eines binären Zerfalls zeigen. Dagegen kann man bei $H_2S_2O_6$ und $H_2S_4O_6$ für den Quotienten $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$, obwohl nur ein Wert von μ_∞ zur Verfügung steht, nicht entscheiden, ob er sich auf binären oder ternären Zerfall bezieht, weil keine Gefrierdaten vorliegen. Entweder befinden sich diese beiden Säuren in dem betrachteten Intervall ($^1/_2$—$^1/_{1000}$-äquivalent-normal) bereits im Endstadium des Zerfalls des Stufenions (geradliniger Verlauf der Leitfähigkeitskurve), oder sie zerfallen von vornherein zwar in drei Ionen, aber ohne Auftreten eines Stufenions oder sie verhalten sich endlich wie binäre Elektrolyte (siehe auch weiter unten). Da aber das Stufenion bei ihnen in dieser Konzentration in Anbetracht der hohen Leitfähigkeitswerte, die μ_∞ sehr nahe sind, keine Rolle spielen kann, so bedeutet bei ihnen $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ jedenfalls den wahren Dissociationsgrad, gleichgültig, ob sie binär oder ternär sind. Bei H_2SO_4, $H_2S_2O_3$ und $H_2S_2O_4$ dagegen bedeutet $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ in dem betrachteten Intervall nicht den wahren Dissociationsgrad, wohl aber nahezu die Konzentration der Wasserstoffionen auf 1 Äquivalent Säure Dies erhellt daraus, dass, wie bei H_2SO_4 gefunden, der Quotient $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ nahezu gleich dem aus den Gefrierpunktsmessungen ermittelten Wert von

$\frac{i-1}{2}$ ist, welch letzterer die Zahl der Wasserstoffionen pro 1 Äquivalent Säure misst.

Da bei zweibasischen Säuren wegen der grossen Beweglichkeit des H-Ions und weiter wegen der nicht sehr verschiedenen Beweglichkeit des $\overline{HA}$- und $\overline{\overline{A}}$-Ions der Quotient $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ stets nahezu gleich $\frac{i-1}{2}$ ist (S. 297), wobei unter μ_∞ die Äquivalentleitfähigkeit bei äusserster Verdünnung, und nicht etwa die Endleitfähigkeit der ersten Stufe gemeint ist, so lässt sich ganz allgemein sagen:

Bei zweibasischen Säuren, die bei ihrem Zerfall nur ein Stufenion geben nach dem Schema:

$$H_2A \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{HA}$$
$$\overset{-}{HA} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{=}{A},$$

gibt der aus den äquivalenten Leitfähigkeiten berechnete Quotient α für alle Verdünnungen die Menge Wasserstoffionen an, die auf 1 Äquivalent Säure kommen. Die Konzentration der Wasserstoffionen lässt sich somit nicht nur aus kryoskopischen Messungen für sich ohne Hinzuziehung elektrischer bestimmen[1]), sondern auch allein aus elektrischen Messungen ohne Hinzuziehung kryoskopischer. — Dass für die betrachteten Schwefelsauerstoffsäuren (mit Ausnahme der Polythionsäuren) das einfache Stufenschema gilt, wird die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes lehren.

VI. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissociation der ternären Elektrolyte.

Einen tiefern Einblick in die Dissociation der ternären Elektrolyte gewährt das Massenwirkungsgesetz, das zum ersten Male (1888) von Ostwald[2]) auf die Dissociation der Elektrolyte angewendet wurde. Da die verschiedenen Arten der Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz nicht in gleichem Grade gehorchen, sei die Betrachtung nach Säuren und Basen einerseits, sowie nach Neutralsalzen anderseits geschieden.

---

[1]) K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 602—608 (1901); Z. f. Elektroch. 11, 211—215 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 36, 270 (1888); **3**, 170 (1889).

A. Säuren (analog Basen).

1. Theoretisches.

Die Säuren gehorchen bekanntlich dem Massenwirkungsgesetze ziemlich gut.

Wir wollen nun unsere Betrachtung von vornherein nur auf den **einfachsten** Fall einer ternären, zweibasischen Säure beschränken, also auf den Fall, dass nur ein Stufenion auftritt, und weitere Komplexionen nicht vorhanden sind. Die Dissociation soll also nach dem Schema:

$$H_2A \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{HA} \tag{1}$$

$$\overline{HA} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{\overline{A}} \tag{2}$$

vor sich gehen. Betreffs Auftretens von komplexen Ionen und Molekülen verweise ich auf die schematische Behandlung K. Druckers[1]).

Es ergibt nun die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die beiden Stufen die beiden Gleichungen:

$$k_1[H_2A] = [\overset{+}{H}] + [\overline{HA}] \tag{3}$$

$$k_2[\overline{HA}] = [\overset{+}{H}] + [\overline{\overline{A}}], \tag{4}$$

wobei die in Klammern stehenden Ausdrücke molare Konzentrationen pro ccm, k_1 und k_2 nur von der Temperatur abhängige Konstanten sind.

Multipliziert man die beiden Gleichungen (3) und (4) miteinander, so erhält man eine wichtige neue Gleichung:

$$k_1 . k_2 = \frac{[\overset{+}{H}]^2 [\overline{\overline{A}}]}{[H_2A]} = k_3 . \tag{5}$$

Dies ist die Dissociationskonstante in bezug auf die Reaktion des Zerfalls ohne Stufenion:

$$H_2A \rightleftarrows 2\overset{+}{H} + \overline{\overline{A}} . \tag{6}$$

Die Konstante des Zerfalls einer zweibasischen Säure ohne Stufenion ist also stets gleich dem Produkt der Konstanten der ersten und zweiten Dissociationsstufe.

Betrachtet man nun eine zweibasische Säure in bezug auf die Veränderung ihrer Dissociation mit der Verdünnung, so wird sie, wie bereits oben gestreift, in den konzentriertern Lösungen nur nach der ersten Stufe dissociieren, dann wird ein Gebiet kommen, in dem auch die zweite Stufe der Dissociation beginnt, und schliesslich wird in den verdünntern Lösungen allein nur die zweite Dissociation stattfinden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 602—608 (1901).

Bestimmung von k_1.

Bei vielen Säuren ist das Gebiet, in dem die zweite Dissociationsstufe so gut wie gar nicht vorhanden ist, der experimentellen Untersuchung zugänglich. Man kann dann zur Bestimmung von k_1 sich der Verteilung der Säure zwischen zwei Lösungsmitteln bedienen, von denen das eine Wasser, das andere ein solches ist, in dem keine Dissociation oder Association des unelektrischen Säuremoleküls stattfindet[1]).

Bezeichnet dann C, $c_1 = [H_2A]$ und $c_2 = [\overset{+}{H}] = [\overline{HA}]$ die Wasserkonzentrationen der Gesamtsäuremenge, ihres undissociierten Anteils und ihrer Ionen, Z die der Säure in dem andern Lösungsmittel, C', c_1', c_2' und Z' die entsprechenden Grössen für eine zweite Verdünnung, endlich k_1 die Dissociationskonstante der ersten Stufe und k den Teilungskoeffizienten der unelektrischen Säuremoleküle zwischen den beiden Lösungsmitteln, so gilt nach dem Verteilungssatz:

$$c_1 = k \,.\, Z \qquad c_1' = k \,.\, Z',$$

nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{(C - c_1)^2}{c_1} = \frac{(C' - c_1')^2}{c_1'} = k_1,$$

und wenn man:

$$\frac{Z}{Z'} = \frac{c_1}{c_1'} = a$$

setzt, so folgt:

$$[H_2A] = c_1 = \frac{C\sqrt{a} - C'a}{\sqrt{a} - 1};$$

damit ist dann auch k_1 bekannt.

Man kann ferner, wie bei jedem binären Elektrolyten, den Dissociationsgrad α der ersten Säurestufe durch kryoskopische Messungen bestimmen und dann nach der mit Gleichung (3) identischen Formel von Ostwald:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) V} = k_1,$$

in der V das Volumen von 1 Mol Säure in ccm bedeutet, k_1 berechnen. Weiter kann man α durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmen nach der Formel:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty},$$

[1]) Rothmund und K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 827—852 (1903); K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 563—589 (1904).

wobei μ_∞ aus dem Gang der Leitfähigkeitskurve nach der Bredigschen Formel genau so extrapoliert wird wie bei jedem andern binären Elektrolyten. Eventuell kann man μ_∞ auch durch Addition der bekannten Beweglichkeit des Wasserstoffions und der des Stufenions $\overline{HA}$ berechnen, wobei die Summe durch 2 zu dividieren ist. Die Beweglichkeit von $\overline{HA}$ kann man aus Leitfähigkeitsmessungen des sauren Salzes oder mit andern Methoden ermitteln.

Zur Bestimmung von k_1 kann endlich noch, worauf kurz hingewiesen sei, die Messung des Minimums der Leitfähigkeiten von Gemischen variabler Mengen Säure und Alkali in einem konstanten Volumen verwendet werden, wie dies Bruni gezeigt hat[1]).

Bestimmung von k_2.

a. Elektrische Messungen.

Sowie man des öftern zur Bestimmung von k_1 Versuchsbedingungen auffinden kann, wo die zweite Stufe der Dissociation keine Rolle spielt, so kann man auch zuweilen Bedingungen finden, wo die erste Stufe nicht stört. Liegt nämlich ein saures Salz einer nicht allzu schwachen Säure vor, MHA, so kann man bei bestimmten Verdünnungen annehmen, dass das Salz quantitativ in $\overset{+}{M}$ und $\overline{HA}$ gespalten ist.

Bestimmt man nun in diesen Gebieten die Konzentration der Wasserstoffionen durch Messung einer Konzentrationskette, so hat man auch die Konzentration der Anionen $\overline{\overline{A}}$ und, da die Gesamtkonzentration an $\overline{HA}$ bekannt ist, auch die Zahl der nicht zerfallenen $\overline{HA}$-Ionen, und kann somit die Konstante k_2 berechnen.

Man kann ebenso gut die Leitfähigkeit des sauren Salzes MHA zur Bestimmung von k_2 benutzen (Luther)[2]). Das saure Salz MHA dissociiert nach der Gleichung:

$$MHA \rightleftarrows \overset{+}{M} + \overline{HA} \tag{1}$$

$$\overline{HA} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{\overline{A}}; \tag{2}$$

die Dissociation nach (1) soll vollständig sein. Versteht man dann unter α, d. i. dem Dissociationsgrad von $\overline{HA}$, den Quotienten:

$$\alpha = \frac{[\overline{\overline{A}}]}{[\overline{HA}] + [\overline{\overline{A}}]},$$

[1] Z. f. Elektroch. **14**, 730 (1908).

[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 296 (1907).

wo alle Konzentrationen molar sind, so gilt nach S. 289 die Gleichung:

$$\mu_v = {}^1\!/_2\, l_M + \frac{1-\alpha}{2} l_{HA} + \frac{\alpha}{2} 2\, l_A + \frac{\alpha}{2} l_H$$

oder:

$$\alpha = \frac{A_v - (l_M + l_{HA})}{l_H + 2\, l_A - l_{HA}},$$

wo μ_v und A_v die äquivalente, bzw. die molekulare Leitfähigkeit bedeuten, wenn 1 Mol in dem Volumen v gelöst ist, und die Grössen l die bekannten Beweglichkeiten darstellen. Mit α ist aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz k_2 berechenbar.

Man kann aber auch elektrische Messungen an der freien Säure selbst in solchen Verdünnungen heranziehen, wo nur mehr die zweite Dissociation stattfindet, wie dies ebenfalls Luther[1]) getan hat. — Bezeichnet man wiederum mit dem Dissociationsgrad α den Quotienten:

$$\alpha = \frac{[\overset{--}{A}]}{[\overset{-}{HA}] + [\overset{--}{A}]},$$

wo unter den Klammerausdrücken molare Konzentrationen zu verstehen sind, und mit v das Volumen eines Grammoles, so gilt:

$$[\overset{-}{HA}] + [\overset{--}{A}] = \frac{1}{v}$$

$$[\overset{+}{H}] = \frac{1+\alpha}{v}$$

$$[\overset{--}{A}] = \frac{\alpha}{v}$$

$$[\overset{-}{HA}] = \frac{1-\alpha}{v}.$$

Somit ist:

$$k_2 = \frac{[\overset{+}{H}]\,[\overset{--}{A}]}{[\overset{-}{HA}]} = \frac{1}{v} \cdot \frac{\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha}.$$

α lässt sich nun leicht mit Hilfe der Leitfähigkeit bestimmen. Es ist wieder in der gewohnten Bezeichnungsweise:

$$\mu_v = \frac{1+\alpha}{2} l_{\overset{+}{H}} + \frac{1-\alpha}{2} l_{\overset{-}{HA}} + \frac{\alpha}{2} 2\, l_{\overset{--}{A}},$$

$$\alpha(l_H - l_{HA} + 2\, l_A) = A_v - (l_{\overset{+}{H}} + l_{\overset{-}{HA}})$$

und endlich:

$$\alpha = \frac{A_v - (l_{\overset{+}{H}} + l_{\overset{-}{HA}})}{l_{\overset{+}{H}} - l_{\overset{-}{HA}} + 2\, l_{\overset{--}{A}}}.$$

[1]) Z. f. Elektroch. 13, 296 (1907).

Mit Hilfe dieses α-Wertes ist k_2 berechenbar.

Kennt man k_1 durch Bestimmungen bei höhern Konzentrationen, so kann man durch Leitfähigkeitsmessungen in solchen Gebieten, wo die erste Dissociationsstufe noch nicht zu vernachlässigen ist, die Konstante k_2 bestimmen, wie dies R. Wegscheider[1]) gezeigt hat. Bezeichnet man nämlich bei einer Säure, die nach dem Schema dissociiert:

$$H_2A \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{HA}$$

$$\overline{HA} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{\overline{A}},$$

mit v das Volumen eines Mols, mit g_1 die in v enthaltenen Grammole $\overline{HA}$, mit g_2 die Grammole $\overline{\overline{A}}$, so ist die Menge der Wasserstoffionen $g_1 + 2g_2$ Mole, die der nicht dissociierten Säure H_2A gleich $1 - g_1 - g_2$.

Es gelten dann die Gleichungen:

$$k_1 = \frac{g_1(g_1 + 2g_2)}{(1 - g - g_2)v} \tag{1}$$

$$k_2 = \frac{g_2(g_1 + 2g_2)}{g_1 v} \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned} \Lambda &= (g_1 + 2g_2)\, l_{\overset{+}{H}} + g_1\, l_{\overline{HA}} + 2g_2\, l_{\overline{\overline{A}}} \\ &= g_1 (l_{\overset{+}{H}} + l_{\overline{HA}}) + 2g_2 (l_{\overset{+}{H}} + l_{\overline{\overline{A}}}) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo Λ die molekulare Leitfähigkeit bedeutet. Setzt man nun für die Summe von $l_{\overset{+}{H}} + l_{\overline{HA}}$ die Bezeichnung Λ'_∞, um auszudrücken, dass sie die Endleitfähigkeit der ersten Stufe ist, so erhält man für g_2 aus obigen drei Gleichungen folgenden Ausdruck:

$$g_2 = \frac{\Lambda'^2_\infty - k_1 v \Lambda'_\infty (\Lambda'_\infty - \Lambda)}{[2(l_{\overset{+}{H}} + l_{\overline{\overline{A}}}) - \Lambda'_\infty](2\Lambda + k_1 v \Lambda \Lambda'_\infty)}, \tag{4}$$

wo alle Grössen auf der rechten Seite bekannt sind. Für g_1 ergibt sich:

$$g_1 = \frac{\Lambda - 2g_2(l_{\overset{+}{H}} + l_{\overline{\overline{A}}})}{\Lambda'_\infty} \tag{5}$$

und somit aus Gleichung (2) auch k_2. — Bei näherungsweiser Berechnung von k_2 genügt es, $l_{\overset{+}{H}} + l_{\overline{\overline{A}}} = \Lambda''_\infty$ ebenfalls gleich $\Lambda'_\infty = \Lambda_\infty$ zu setzen, da $l_{\overset{+}{H}}$ viel grösser als $l_{\overline{HA}}$ und $l_{\overline{\overline{A}}}$ ist, und die beiden letztern sehr oft gleich gross sind. Man erhält dann für Λ den Ausdruck:

$$\Lambda = (g_1 + 2g_2)\Lambda_\infty$$

und:

$$g_1 + 2g_2 = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha, \tag{6}$$

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 23, 599—668 (1902).

wo der Quotient α natürlich, wie öfters betont, nur ein scheinbarer Dissociationsgrad ist, nämlich derjenige, der gelten würde, wenn keine Stufendissociation stattfände.

Für k_2 erhält man dann durch Elimination von g_1 und g_2 aus Gleichung (1) und (2) sowie unter Zuziehung von (6) den Ausdruck:

$$k_2 = \frac{\alpha\,[\alpha^2 - k_1 v\,(1 - \alpha)]}{k_1 v^2\,(2 - \alpha)}. \qquad (7)$$

b. Kryoskopische Messungen.

Für den Fall, dass man in Verdünnungen arbeitet, wo die erste Dissociationsstufe keine Rolle mehr spielt, also so gut wie keine H_2A-Moleküle vorhanden sind, kann man auch durch kryoskopische Messungen leicht k_2 ermitteln (Luther)[1]. Wie schon S. 297 gezeigt, ist die Differenz zwischen der analytisch bestimmten Molkonzentration und der osmotisch gefundenen gleich der Konzentrationen der Wasserstoffionen C. Bezeichnet man die molare Gesamtkonzentration mit g, so gilt:

$$[\overline{HA}] + [\overset{--}{A}] = g; \qquad [\overset{+}{H}] = c;$$

da:

$$[\overline{HA}] + 2[\overset{--}{A}] = [\overset{+}{H}] \quad \text{oder:} \quad g + [\overset{--}{A}] = c$$

ist, gilt:

$$[\overset{--}{A}] = c - g \quad \text{und:} \quad [\overline{HA}] = 2g - c.$$

Somit ist:

$$k_2 = \frac{[\overset{+}{H}]\,[\overset{--}{A}]}{[\overline{HA}]} = \frac{c(c-g)}{2g-c}.$$

Gleichzeitige Bestimmung von k_1 und k_2.

Man kann nun aber auch durch genaue Gefrierpunktsmessungen in solchen Gebieten, wo beide Stufen der Dissociation Geltung haben, ohne bereits entweder k_1 oder k_2 zu kennen, diese Konstanten gleichzeitig ermitteln, wie dies Goebel[2]) neuerdings durchführte. Bezeichnet man die analytisch bestimmte Gesamtmolkonzentration mit c, die aus dem Gefrierpunkt gefundene mit c_r, die Konzentration der Moleküle H_2A, $\overset{+}{H}$, $\overline{HA}$ und $\overset{--}{A}$ mit c_1, c_2, c_3, c_4, so gelten die Gleichungen:

$$c \;= c_1 + c_3 + c_4 \qquad (1)$$

$$c_r = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 \qquad (2)$$

$$c_2 = c_3 + 2c_4 \qquad (3)$$

1) Z. f. Elektroch. **13**, 294 (1907).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 657 (1910).

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1 \tag{4}$$

$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2 . \tag{5}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich $c_2 = c_r - c$.

Man hat aber zur Bestimmung der fünf Unbekannten c_1, c_3, c_4, k_1 und k_2 nur vier Gleichungen. Nimmt man aber noch eine zweite Konzentration zu Hilfe, so bekommt man acht Gleichungen mit acht Unbekannten:

$$c_4 = {}^1/_2 (c_2 - c_3) \qquad c_4' = {}^1/_2 (c_2' - c_3')$$

$$2c_1 = 2c - c_2 - c_3 \qquad 2c_1' = 2c' - c_2' - c_3'$$

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1 \qquad \frac{c_2' c_3'}{c_1'} = k_1$$

$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2 \qquad \frac{c_2' c_4'}{c_3'} = k_2 ,$$

worin: $c_2 = c_r - c$ und: $c_2' = c_r' - c'$ ist.

Goebel erhält dann für c_3 den Ausdruck:

$$c_3 = \frac{\left(\frac{c_2}{c_2'}\right)^2 - \frac{c_2'}{c_2} \frac{2c - c_2}{2c' - c_2}}{(c_2 - c_2')\left[\frac{1}{c_2(2c' - c_2')} + \frac{1}{c_2^2}\right]},$$

wo die rechte Seite nur bekannte Grössen enthält.

Hat man c_3, so hat man dann leicht c_4, c_1, k_1 und k_2 nach den Gleichungen:

$$c_4 = {}^1/_2 (c_2 - c_3)$$

$$c_1 = c - c_3 - c_4$$

$$k_1 = \frac{c_2 c_3}{c_1}$$

$$k_2 = \frac{c_2 c_4}{c_3} .$$

Ich möchte betonen, dass man k_1 und k_2 auch aus Leitfähigkeitsmessungen allein, gleichzeitig, ohne bereits eine von diesen beiden Grössen zu kennen, berechnen kann, ebenso wie dies Goebel aus kryoskopischen Messungen allein tut.

Hat man 1 Mol Säure (H_2A) in dem Volumen v_1 gelöst, und bezeichnet man mit b_1 die Mole undissociierte Säure in diesem Volumen v_1, mit x_1, y_1, z_1 die Anzahl elektrischer Äquivalente der Ionengattungen $\overset{+}{H}$, $\overset{--}{A}$ und $\overset{-}{HA}$, die in dem Volumen $\frac{v_1}{2}$, in dem 1 chemisches Äqui-

valent der Säure H_2A gelöst ist, enthalten sind, und die entsprechenden Grössen bei einer zweiten Verdünnung v_2 mit b_2, x_2, y_2, z_2, endlich mit $\mu_{\frac{v_1}{2}}$, resp. $\mu_{\frac{v_2}{2}}$ die entsprechenden Äquivalentleitfähigkeiten, so gelten folgende zehn Gleichungen:

$$\mu_{\frac{v_1}{2}} = x_1 l_H + y_1 l_A + z_1 l_{AH} \quad (1) \qquad \mu_{\frac{v_2}{2}} = x_2 l_H + y_2 l_A + z_2 l_{AH} \quad (6)$$

$$x_1 = y_1 + z_1 \quad (2) \qquad x_2 = y_2 + z_2 \quad (7)$$

$$y_1 + 2z_1 + b_1 = 1 \quad (3) \qquad y_2 + 2z_2 + b_2 = 1 \quad (8)$$

$$k_1 = \frac{\frac{2z_1}{v_1} \cdot \frac{2x_1}{v_1}}{\frac{b_1}{v_1}} = \frac{4x_1 z_1}{b_1 v_1} \quad (4) \qquad k_1 = \frac{4x_2 z_2}{b_2 v_2} \quad (9)$$

$$k_2 = \frac{\frac{y_1}{v_1} \cdot \frac{2x_1}{v_1}}{\frac{2z_1}{v_1}} = \frac{x_1 y_1}{z_1 v_1} \quad (5) \qquad k_2 = \frac{x_2 y_2}{z_2 v_2} \quad (10)$$

Die Gleichungen (2), resp. (7) drücken die Elektroneutralität aus, die Gleichungen (3), resp. (8) die Beziehung zwischen der analytischen Gesamtmolzahl der Säure und den Molzahlen der elektrisch geladenen Moleküle. In diesen Gleichungen sind als bekannt angenommen die Grössen $\mu_{\frac{v_1}{2}}$, $\mu_{\frac{v_2}{2}}$, v_1, v_2, l_H, l_A und l_{HA}, während die Unbekannten b_1, x_1, y_1, z_1, b_2, x_2, y_2, z_2, k_1 und k_2 sind. Man hat also zehn Gleichungen mit zehn Unbekannten, die also auflösbar sind. Von einer Auflösung der Gleichungen sehe ich für den vorliegenden Zweck ab.

Asymmetrische zweibasische Säuren.

Sind die zweibasischen Säuren asymmetrisch, d. h. existieren zwei isomere einwertige Anionen, so liegen die Verhältnisse nach Ausführungen R. Wegscheiders[1]) folgendermassen.

Die Dissociationsgleichungen sind dann:

$$H_2A \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{HA_1} \qquad H_2A \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overline{HA_2}$$

$$\overline{HA_1} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{=}{A} \qquad \overline{HA_2} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{=}{A}.$$

Bezeichnet man mit k_1' und k_1'' die beiden Konstanten der ersten Dissociationsstufen, mit k_2' und k_2'' die der zweiten Stufe, wobei die Konstanten mit einem Strich sich auf die Ionen HA_1 beziehen, so gelten die Gleichungen:

[1]) Monatshefte f. Chemie 23, 616 (1902).

$$\left.\begin{aligned} k_1' &= \frac{g_1'(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{(1 - g_1' - g_1'' - g_2)v} \\ k_1'' &= \frac{g_1''(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{(1 - g_1' - g_1'' - g_2)v} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} k_2' &= \frac{g_2(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{g_1'v} \\ k_2'' &= \frac{g_1(g_1' + g_1'' + 2g_2)}{g_1''v} \end{aligned}\right\}, \qquad (2)$$

wo g_1' und g_1'' die aus einem Grammol Säure entstehenden Mengen der beiden einwertigen Anionen sind, während g_2 die Menge des zweiwertigen Anions ist. Aus den vier Gleichungen folgt ohne weiteres die Beziehung:

$$k_1'.k_2' = k_1''.k_2'',$$

oder:

$$\frac{k_1'}{k_1''} = \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{g_1'}{g_1''}.$$

Setzt man $g_1' + g_1'' = g_1$ (Gesamtmenge der einwertigen Anionen), so erhält man durch Addition der Gleichungen (1):

$$\underline{k_1 = k_1' + k_1'' = \frac{g_1(g_1 + 2g_2)}{(1 - g_1 - g_2)v}}. \qquad (3)$$

Durch Vergleich dieser Gleichung mit Gleichung (1) (S. 322) sieht man, dass k_1 die Gesamtkonstante der Säure für die erste Dissociationsstufe ist; sie ist also gleich der Summe der ersten Dissociationskonstanten der beiden sauren Gruppen. Erhebt man die beiden Gleichungen 2 zur Potenz -1 und addiert, so erhält man:

$$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{k_2'} + \frac{1}{k_2''} = \frac{g_1 v}{g_2(g_1 + 2g_2)},$$

oder:

$$k_2 = \frac{k_2'.k_2''}{k_2' + k_2''} = \frac{g_2(g_1 + 2g_2)}{g_1 v}. \qquad (4)$$

Wie man durch Vergleichung von Gleichung (4) mit Gleichung (2) auf S. 322 sieht, ist k_2 die Konstante der zweiten Dissociationsstufe der Säure, die man erhält, wenn man bei einer asymmetrischen Säure mit den Formeln für eine symmetrische Säure rechnet. Durch die Gleichungen (3) und (4) sind die Bedeutungen von k_1 und k_2 bei asymmetrischen Säuren und ihre Beziehungen zu k_1', k_1'', k_2' und k''_2 klargelegt.

2. Berechnung der Affinitätskonstanten der Schwefelsauerstoffsäuren. H_2SO_4.

α. Bestimmung von k_1.

Im folgenden ist der Versuch gemacht, aus den Leitfähigkeitsdaten an konzentriertern Schwefelsäurelösungen in Gebieten, wo nur die erste Dissociation eine Rolle spielt, die Grössenordnung der ersten Dissociationskonstante zu ermitteln.

Tabelle 52.

m Grammäquivalent im Liter	μ_{18^0}	$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$	$k_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
10	70	0·330	0·813
7	105	0·495	1·694
5	135	0·637	2·793
4	151	0·712	4·426
3	167	0·788	4·393
2	183	0·863	5·439
1	198	0·934	6·669
0·5	205	0·967	7·086
∞	212	1·000	—

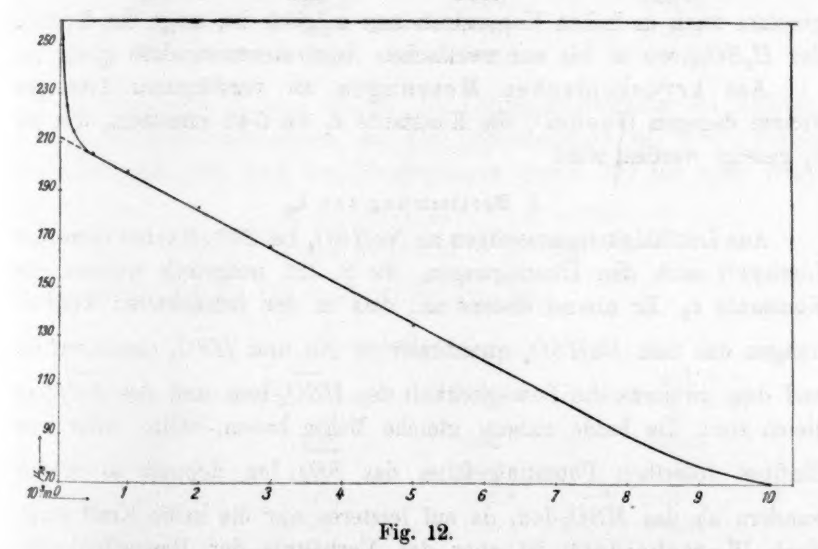


Fig. 12.

Die Leitfähigkeitsdaten beziehen sich auf 18° und sind Kohlrausch-Holborn[1]) entnommen. Zeichnet man die Daten in ein Koordinatensystem mit m als Abszisse (Fig. 12), so bekommt man für das ganze Gebiet von 10 bis 0·5-norm. eine fast gerade Linie, sie weist in ihrer

[1]) S. 160.

Verlängerung auf den Wert $\mu_\infty = 212$, mit dem der Dissociationsgrad α berechnet wurde nach der Formel $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$, also unter der Annahme, dass in diesem Konzentrationsbereich H_2SO_4 eine einbasische Säure ist. In der letzten Kolumne steht der Wert:

$$k_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v},$$

wo v das Volumen eines Mols in Litern bedeutet. Wie man sieht, erhält man ganz und gar keine Konstante. Dies dürfte zum Teil daher kommen, dass in den verdünnten Lösungen dieses Intervalls doch schon die zweite Stufe der Dissociation teilweise vorhanden ist, was durch Vermehrung der stark leitenden $\overset{+}{H}$-Ionen eine Erhöhung der Leitfähigkeit μ, somit eine beträchtliche Erhöhung des dafür sehr empfindlichen scheinbaren Dissociationsgrades zur Folge hat, zum Teil daher, dass in den konzentriertern Lösungen die Beweglichkeiten der Ionen nicht mehr mit denen in den verdünntern vergleichbar sind, also α nicht mehr nach der Formel $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ berechenbar ist. Dass eine Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch in hohen Konzentrationen möglich ist, zeigt das Beispiel der H_2SO_3, wo es bis zur zweifachen Äquivalentnormalität gültig ist.

Aus kryoskopischen Messungen an verdünntern Lösungen konnte dagegen Goebel[1]) die Konstante k_1 zu 0·45 ermitteln, wie bei k_2 gezeigt werden wird.

β. Bestimmung von k_2.

Aus Leitfähigkeitsmessungen an $NaHSO_4$ bei 25° (Barth) berechnet Luther[2]) nach den Überlegungen, die S. 321 mitgeteilt wurden, die Konstante k_2. Er nimmt erstens an, dass in den betrachteten Verdünnungen das Salz $NaHSO_4$ quantitativ in $\overset{+}{Na}$ und $H\overset{-}{SO_4}$ dissociiert ist, und dass zweitens die Beweglichkeit des $\overline{HSO_4}$-Ions und des $\overset{--}{SO_4}$-Ions gleich sind. Da beide nahezu gleiche Masse haben, sollte unter dem Einfluss desselben Potentialgefälles das $\overset{--}{SO_4}$-Ion doppelt so schnell wandern als das $H\overset{-}{SO_4}$-Ion, da auf letzteres nur die halbe Kraft wirkt. Nach Wegscheider[3]) ist aber das Verhältnis der Beweglichkeiten zweier Anionen, die sich um ein H-Atom unterscheiden, kleiner als 2. In Anbetracht des oben erwähnten sehr genauen Zusammenfallens der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 661 (1910).
[2]) Z. f. Elektroch. **13**, 294—297 (1907).
[3]) Wiener Sitz.-Ber. **101**, 10 (1902).

Dissociationsgrade α_1 und α_2, die unter der Annahme der Abwesenheit eines Stufenions aus kryoskopischen und elektrischen Daten berechnet wurden, kann man annehmen, dass $l_{H\bar{S}O_4} = l_{\bar{S}\bar{O}_4}$ ist. Für diese Grösse nehmen Luther und Drucker[1]) den Wert 67 bei 18° an, aus welchem mit Hilfe des Kohlrauschschen[2]) Temperaturkoeffizienten für 25° der Wert 78 folgt. Für l_{H}^{+} nimmt Luther nach denselben Autoren bei 18° den Wert 313, bei 25° 346, für l_{Na}^{+} bei 25° den Wert 50·3. Somit ist nach S. 321 der Dissociationsgrad α des $H\bar{S}O_4$-Ions:

$$\alpha = \frac{\Lambda_v - 128{\cdot}3}{424},$$

und es ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle 53.

v Volumen eines Mols in Liter	Λ Molekulare Leitfähigkeit	α	$k_2 = \frac{1 \cdot \alpha^2}{v(1-\alpha)}$
1024	513	0·907	0·0087
512	488	0·849	0·0093
256	449·9	0·758	0·0092
128	408·3	0·660	0·0100
64	366·2	0·561	0·0112
32	311·9	0·433	0·0103

Zu ähnlichen Werten führen die Leitfähigkeitsdaten bei $KHSO_4$. Aus Leitfähigkeitsmessungen an der Schwefelsäure bei 18° (Kohlrausch) ergibt sich nach den Überlegungen von S. 321 für α der Wert:

$$\alpha = \frac{\Lambda_v - (313 + 67)}{134 + 313 - 67} = \frac{\Lambda_v - 380}{380}$$

und folgende Tabelle für k_2 (Luther, loc. cit.).

Tabelle 54.

v Volumen eines Mols in Liter	Λ	α	$k_2 = \frac{\alpha(1+\alpha)}{v(1-\alpha)}$
1000	702	0·848	0·0103
400	660	0·737	0·0122
200	616	0·622	0·0133
100	572	0·506	0·0154
66·7	544	0·432	0·0163
40	506	0·332	0·0165
20	450	0·184	0·0134
10	428	0·126	0·0182

[1]) Z. f. Elektroch. 13, 81 (1907).

[2]) Berl. Akad. Ber. 1901, 1026; 1902, 572.

Ähnliche Werte findet Luther aus den Leitfähigkeitsdaten für H_2SO_4 von Jones und Douglas bei 15 und 25°, da k_2 keine merkliche Abhängigkeit von der Temperatur aufweist.

Endlich berechnet noch Luther aus den von Drucker zusammengestellten Gefrierdaten S. 312 nach Überlegungen von S. 323 k_2 aus kryoskopischen Messungen.

Tabelle 55.

g	c	$k_2 = \frac{c(c-g)}{2g-c}$
0·00461	0·0073	0·0104
0·0100	0·0143	0·0108
0·0200	0·0265	0·0128
0·0500	0·0619	0·0153
0·1000	0·1145	0·0195
0·2000	0·2158	0·0185

Hier ist g die Anzahl Mole H_2SO_4 im Liter, c die Anzahl Mole H-Ionen pro Liter. Als wahrscheinlichster Wert aus allen Bestimmungen resultiert nach Luther der Wert 0·013 für k_2, der nicht merklich von der Temperatur abhängig ist.

Goebel berechnet die Dissociationskonstante k_2 aus kryoskopischen Daten, wobei er die auf S. 323 und 324 mitgeteilten Gleichungen benutzt. Zur Berechnung der Dissociation einer grössern Zahl binärer und ternärer Elektrolyte verwendet Goebel eine Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Zahl der gelösten Mole c_r, die an der Normalsubstanz Rohrzucker experimentell gefunden und nun für die verschiedenartigsten Substanzen einheitlich verwendet wird.

Sie lautet:

$$c_r = 0{\cdot}705 \log^{10}(1 + \Delta) + 0{\cdot}24\,\Delta + 0{\cdot}004\,\Delta^2.$$

Berechnet man die Molkonzentrationen mit dieser Formel, so geben auch die starken binären und ternären Elektrolyte Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz.

Bedeuten c die analytische Gesamtanzahl Mole H_2SO_4 im Liter, Δ die Gefrierpunktserniedrigung, c_r die durch Dissociation resultierende Zahl Mole, c_2 die Mole $\overset{+}{H}$-Ionen, c_3 die Mole $H\overset{-}{SO_4}$-Ionen, c_4 die Mole $\overset{=}{SO_4}$-Ionen und endlich c_1 die Mole undissociierte H_2SO_4 pro Liter, k_1 und k_2 die Konstanten der beiden Stufen, so erhält man nach Goebel folgende Tabelle:

Tabelle 56.

c	Δ	c_r	c_2 $\overset{+}{H}$	c_3 $H\bar{S}O_4$	c_4 $\bar{\bar{S}}O_4$	c_1 H_2SO_4	k_1	k_2	Beobachter
0·001339	0·007026	0·003831	0·002492	0·000184	0·001153	0·000002	0·45	0·0156	Hausrath[1])
0·002243	0·01155	0·006288	0·004045	0·000433	0·001806	0·000004	0·45	0·0169	Hausrath[1])
0·004175	0·02102	0·011416	0·007241	0·001074	0·003083	0·000018	0·45	0·0208	Hausrath[1])
0·00942	0·04507	0·02432	0·01490	0·00370	0·00560	0·00012	0·45	0·0226	Hausrath[1])
0·01646	0·07569	0·04053	0·02407	0·00800	0·00803	0·00043	0·45	0·0229	Hausrath[1])
0·01606	0·0701	0·03758	0·02152	0·00967	0·00592	0·00047	0·45	0·0131	Wildermann[2])
0·03119	0·1310	0·06920	0·03801	0·02085	0·00858	0·00176	0·45	0·0157	Wildermann[2])
0·04608	0·1888	0·09840	0·05232	0.03232	0·01000	0·00376	0·45	0·0162	Wildermann[2])
0·0679	0·2721	0·1393	0·0714	0·0466	0·0124	0·0089	0·45	0·0189	Wildermann[2])
0·0965	0·3801	0·1904	0·0939	0.0699	0·0120	0·0146	0·45	0·0161	Wildermann[2])
0·1000	0·397	0·1983	0·0983	0·0708	0·0137	0·0155	0·45	0·0190	Loomis[3])
0·2000	0·770	0·3656	0·1656	0·1350	0·0153	0·0497	0·45	0·0188	Loomis[3])
0·3000	1·156	0·5180	0·2180	0·1940	0·0120	0·0940	0·45	0·0135	Jones[4])
0·4000	1·570	0·6757	0·2757	0·2356	0·0200	0·1440	0·45	0·0240	Jones[4])

Man bekommt also eine für das weite Konzentrationsintervall in Anbetracht der sonst sehr grossen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz sehr gute Konstanz von k_2. Der Mittelwert von k_2 ist 0·0172. Dieser stimmt mit dem Luthers aus Leitfähigkeitsmessungen 0·013 relativ gut überein. Für k_1 resultiert der Wert 0·45. Da die Salpetersäure den Wert $k = 0·250$, die Salzsäure den Wert 0·307 hat, wie Goebel zeigt, so kann man folgendes Resultat aussprechen:

Die Schwefelsäure ist bezüglich ihrer ersten Dissociation ebenso stark wie die starken einbasischen Säuren (HCl, HNO_3), bezüglich der zweiten Dissociation aber etwa 30mal schwächer. Für die Konstante k_3 erhält man den Wert $k_1 k_2 = 0·45 . 0·15 = 0·0675$ als Mass für den ternären Zerfall der H_2SO_4 (siehe S. 318).

H_2SO_3.

Bestimmung von k_1.

Da H_2SO_3, wie mehrfach erwähnt, bis zu hohen Verdünnungen sich binär verhält, ist die Bestimmung von k_1 leicht durchführbar. k_1 wurde von K. Drucker[5]) aus Verteilungsversuchen von SO_2 zwischen H_2O und $CHCl_3$ von M. Crae und Wilson[6]) nach einer Methode berechnet, die S. 319 auseinandergesetzt wurde. Es ergab sich der Mittel-

[1]) Ann. d. Phys. [4] **9**, 547 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 350 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 272 (1903).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 424 (1906).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 580 (1904).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **35**, 11 (1903).

wert $k_1 = 0.017$. Aus den früher (S. 312) mitgeteilten kryoskopischen Daten bestimmten Kerp und Baur[1]) ebenfalls k_1.

Tabelle 57.

N Mole SO_2 pro 1000 g H_2O	$k_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$	
0·161	0·0180	
0·299	0·0139	
0·408	0·0169	
0·633	0·0174	
0·786	—	
1·065	—	
0·1001	0·0157	*Walden*
0·2013	0·0161	und
0·4053	0·0166	*Centnerszwer*
Mittel	$k_1 = 0.0164$	

Aus den früher mitgeteilten Leitfähigkeitsdaten haben Kerp und Baur folgende Werte für k_1 berechnet.

Tabelle 58.

v Volumen eines Mols in Litern	$k_1 = \frac{\Lambda^2}{v\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)}$
0·9636	0·0175
1·910	0·0176
3·873	0·0175
10·08	0·0180
20·12	0·0166
40·04	0·0152
79·30	0·0133
Mittel	0·0174

Wieder stimmt der Wert von k_1 trotz der hohen Konzentration nach allen drei Methoden sehr gut überein, und das Massenwirkungsgesetz gilt streng.

Bestimmung von k_2.

Der Wert von k_2 wurde von mir durch Messung der Dissociation des HSO_3-Ions im Natriumbisulfit mittels einer Wasserstoffionenkonzentrationskette, sowie aus den molekularen Leitfähigkeiten von $NaHSO_3$, $KHSO_3$ und H_2SO_3 zu 5.10^{-6} festgelegt (siehe weiter unten Abschnitt c). Der Wert von k_3 ist somit $8{\cdot}5.10^{-8}$.

Die schweflige Säure ist also bezüglich ihrer ersten Dissociationsstufe etwa ebenso stark als die Schwefelsäure bezüglich ihrer zweiten, während die zweite Stufe der H_2SO_3 3000mal kleiner als die erste, also ausserordentlich schwach ist.

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **26**, 297—300 (1907).

$H_2S_2O_3$ (25°).

Bestimmung von k_1.

Für die Bestimmung von k_1 liegen keine elektrischen oder kryoskopischen Daten in den Gebieten, wo die zweite Dissociation noch keine Rolle spielt, vor. k_1 dürfte mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit etwa ebenso gross wie bei der Schwefelsäure ($k_1 = 0{\cdot}45$) sein.

Bestimmung von k_2.

k_2 lässt sich aus der Leitfähigkeitsmessung Hollemanns (S. 280) berechnen, wenn man die sehr plausible Annahme macht, dass die Beweglichkeit des $H\bar{S}_2O_3$-Ions nahe gleich der des $\bar{\bar{S_2O_3}}$-Ions ist, sowie dass in einer $^1/_{64}$-molar-normalen Lösung die Dissociation der ersten Stufe vollendet ist, somit nur mehr sehr wenig $H_2S_2O_3$-Moleküle in der Lösung sind.

Sodann ergibt sich der Dissociationsgrad des $H\bar{S}_2O_3$-Ions nach S. 321 zu:

$$\alpha = \frac{\Lambda_v - (l_H^+ + l_A^{-})}{l_H^+ + l_A^{--}} = \frac{\Lambda_v}{l_H^+ - l_A^{--}} - 1 = \frac{584}{438} - 1 = 0{\cdot}333 \ (25^0).$$

Somit ist:

$$k_2 = \frac{1}{v}\,\frac{\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha} = 0{\cdot}0104.$$

k_2 ist somit von etwa derselben Grösse wie bei H_2SO_4. Auch für k_3 gilt dann das gleiche.

$H_2S_2O_4$ (25°).

Bestimmung von k_1.

Zur Bestimmung von k_1 liegen keine Daten vor. Es dürfte der Wert von k_1, aus der Leitfähigkeitskurve zu schliessen, kleiner als der der Schwefelsäure sein.

Bestimmung von k_2.

Macht man dieselben Annahmen wie bei der Thioschwefelsäure, setzt man also $l_{H\bar{S}_2O_4} = l_{\bar{\bar{S_2O_4}}}$ und nimmt an, dass von $^1/_{64}$-molar-normal ab die Dissociation der ersten Stufe vollständig ist, so ergibt sich aus den früher mitgeteilten Leitfähigkeitsdaten der drei verdünntesten Lösungen folgende Tabelle.

Tabelle 59.

v Volumen eines Mols in Litern	α	$k_2 = \frac{1}{v}\,\frac{\alpha(1+\alpha)}{1-\alpha}$
64	0·110	0·002143
128	0·312	0·004648
256	0·410	0·003827
	Mittel	0·00354

α bedeutet auch hier wieder den Dissociationsgrad des $H\bar{S}_2O_4$-Ions. Die zweite Dissociationskonstante der hydroschwefligen Säure ist somit etwa viermal kleiner als die zweite Konstante der Schwefelsäure.

$H_2S_2O_6$ (25°).

Versucht man, die früher mitgeteilten Leitfähigkeitsdaten Ostwalds in analoger Weise wie bei der hydroschwefligen Säure zur Berechnung von k_2 zu verwenden, so erhält man folgende Tabelle.

Tabelle 60.

v Volumen eines Mols in Litern	α	$k_2 = \frac{\alpha(1+\alpha)}{v(1-\alpha)}$
4	0·74	1·238
8	0·76	0·697
16	0·82	0·518
32	0·86	0·566
64	0·90	0·267
128	0·94	0·237

Man erhält somit einen Gang von k_2. Die Dithionsäure gehorcht dem Massenwirkungsgesetz nicht. Jedenfalls ist sie sowohl in bezug auf k_1 als k_2 sehr stark. Soweit Leitfähigkeitsdaten vorliegen, hat man übrigens keine Andeutung für das Auftreten der ersten Dissociationsstufe. Die Leitfähigkeitskonzentrationskurve verläuft genau so wie die der Salzsäure. Rudolphi[1]) hat sie wie eine einbasische Säure behandelt und nach seiner Formel:

$$k = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}}$$

folgende Zahlen berechnet (v = Volumen eines Mols in Litern).

Tabelle 61.

v	α	k
4	0·868	2·84
8	0·875	2·17
16	0·909	2·26
32	0·932	2·25
64	0·952	2·38
128	0·972	2·95
	Mittel	2·48

Diese Konstante ist natürlich mit denen der übrigen Schwefelsäuren, die nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet wurden, nicht vergleichbar. Für Salzsäure gibt Rudolphi den Wert 4·77, wie zum Vergleich bemerkt sei.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 393 (1895).

$H_2S_4O_6$ (25°).

Auch die Tetrathionsäure gehorcht dem Massenwirkungsgesetz nicht, wie folgende Zahlen zeigen, die aus den früher mitgeteilten Daten Ostwalds berechnet sind.

Tabelle 62.

v	α	$k_2 = \frac{\alpha(1+\alpha)}{v(1-\alpha)}$
8	0·73	0·585
16	0·77	0·370
32	0·83	0·280
64	0·87	0·196
128	0·92	0·173

Rudolphi[1]) erhält in analoger Weise wie bei der Dithionsäure folgende Konstanten.

Tabelle 63.

v	α	k
8	0·865	1·95
16	0·888	1·75
32	0·917	1·78
64	0·934	1·66
128	0·958	1·95

Auch diese Konstante ist mit den frühern nicht vergleichbar. Das Verhalten der Di- und Tetrathionsäure zum Massenwirkungsgesetz spricht für ihre einbasische Natur. Für die vier vergleichbaren Schwefelsauerstoffsäuren ergibt sich dann folgende kleine Tabelle ihrer Affinitätskonstanten k_1 und k_2 bei 25° nach ihrer Stärke geordnet.

Tabelle 64.

25°.

Substanz	k_1	k_2
H_2SO_4	0·45	0·015
$H_2S_2O_8$	ca. 0·45	0·0104
$H_2S_2O_4$	> 0·45	0·0035
H_2SO_3	0·017	0·000005
H_2S	$9{\cdot}1 \, . \, 10^{-8}$ [2])	$1{\cdot}2 \, . \, 10^{-15}$ [3])

B. Neutralsalze.

1. Theoretisches.

Was die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf ternäre neutrale Elektrolyte anlangt, so gelten hier im Prinzip die gleichen Betrachtungen wie bei den Säuren und Basen. Nur fügen sich die ternären

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 393 (1895).

[2]) Auerbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 217 (1904).

[3]) J. Knox, Z. f. Elektroch. **12**, 479 (1906).

Neutralsalze in konzentriertern Lösungen (> 0·03-norm.) dem Massenwirkungsgesetze für gewöhnlich, ebenso wie die binären Salze, nicht gut. Auf die Bestimmung der Dissociation ternärer Neutralsalze mit Hilfe der Löslichkeitserniedrigung weise ich nur hin[1]), ohne näher auf diese Methode einzugehen, da die Prinzipien der Löslichkeitserniedrigung nicht sicher sind. Bei der Untersuchung der Dissociation von ternären Metallchloriden $MeCl_2$ nach dieser Methode wies Noyes auf das Auftreten von Stufenionen $MeCl$ hin. — Die Abweichungen der Neutralsalze vom Massenwirkungsgesetze bei höhern Ionenkonzentrationen als 0·03-normal, die sowohl bei den kryoskopischen als elektrischen Messungen[2]) auftreten, versucht Goebel[3]) auch bei ternären Neutralsalzen mit Erfolg zu beseitigen, indem er der Berechnung der Konstanten aus kryoskopischen Messungen seine modifizierte Gefrierpunktserniedrigung-Konzentrationsfunktion zugrunde legt, doch bleibt es immer noch unaufgeklärt, wieso das Massenwirkungsgesetz stimmt, während die osmotischen Grenzgesetze (Gasgesetze) fallen gelassen werden. — Neuerdings haben A. A. Noyes und J. Johnston[4]) die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bei Neutralzen der verschiedensten Wertigkeit, bei denen aber keine Stufenionen auftreten, mit elektrischen Methoden untersucht und gefunden, dass die Äquivalentleitfähigkeit μ von Salzen der verschiedensten Typen bei den verschiedensten Temperaturen sich nach folgender empirischen Formel mit der Äquivalentkonzentration C ändern:

$$C(\mu_\infty - \mu) = K(C\mu)^n, \quad \text{bzw.} \quad C(1-\alpha) = K'(C\alpha)^n,$$

wo α der Dissociationsgrad und K für jedes Salz bei konstanter Temperatur eine Konstante ist; das gleiche gilt für n; n variiert für die verschiedensten Salztypen und Temperaturen nur zwischen 1·4 und 1·55.

---

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 372 (1889); A. A. Noyes, ebenda **6**, 241 (1890); **9**, 608—632 (1892); Noyes und Abott, ebenda **16**, 125—138 (1895); Noyes, ebenda **52**, 634—636 (1905); Svante Arrhenius, ebenda **2**, 284 (1888); **4**, 240—241 (1889); **11**, 396 (1893); **31**, 197—229 (1899); v. Ende, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 129 (1900); vgl. auch V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig, J. A. Barth, 1907, Bd. 7 des Handbuchs der angewandten physikalischen Chemie; M. Levin, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 513 (1906).

[2]) Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 385 (1895); van 't Hoff, ebenda **18**, 300 (1895); W. Nernst, ebenda **38**, 487—500 (1901); H. Jahn, ebenda **33**, 545—576 (1900); **37**, 490—503 (1901); **35**, 1—10 (1900); **50**, 129 (1904); **59**, 31—40 (1907); K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Sammlung Ahrens **10**, 1—67 (1906); R. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 603—630 (1909).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 652—666 (1910).

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 987—1010 (1909).

Für verschiedene Salze desselben Typus (z. B. Klasse I ein einwertiges Kation, ein einwertiges Anion; Klasse II ein zweiwertiges Kation, zwei einwertige Anionen, oder ein zweiwertiges Anion, zwei einwertige Kationen; Klasse III ein zweiwertiges Kation, ein zweiwertiges Anion usf.), für den das Wertigkeitsprodukt der beiden Ionensorten dasselbe ist, ist bei bestimmter Temperatur und Konzentration der Ionisationsgrad fast derselbe.

Für Salze verschiedener Typen ist der undissociierte Bruchteil bei bestimmter Temperatur und Konzentration dem Valenzprodukt der beiden Ionen nahe proportional. — Für die Temperaturabhängigkeit der Ionisation mehrwertiger Neutralsalze gelten ähnliche Gesetzmässigkeiten.

2. Berechnung der Affinitätskonstanten von Natriumsalzen der Schwefelsauerstoffsäuren.

Von einer Berechnung dieser Konstanten sehe ich in Anbetracht der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz und des geringern Interesses als bei den Säuren ab. Sie ergeben sich übrigens bei den verschiedenen Salzen dieser Gruppe als nahe von der gleichen Grösse, wie aus den Dissociationskurven der Fig. 10 erhellt.

C. Saure Salze.

1. Theoretisches.

Die sauren Salze zweibasischer Säuren sind zwar quaternäre Elektrolyte, können aber im Anschluss an die ternären leicht behandelt werden. Neue theoretische Gesichtspunkte als bei Säuren, Basen und Neutralsalzen sind auch für die sauren Salze zweibasischer Säuren nicht nötig. Entsprechend ihrer Natur gilt für sie betreffs der ersten Dissociationsstufe das bei den Salzen Gesagte. Wie alle Salze zerfallen sie in wässeriger Lösung ausserordentlich stark, so dass sie für viele Zwecke in verdünnten Lösungen bezüglich der ersten Stufe als völlig dissociiert gelten können.

Was den Zerfall des sauren Anions anbelangt, ist er durch dieselbe Konstante k_2 beherrscht als die zweite Dissociationsstufe der freien Säure.

2. Berechnung der Affinitätskonstanten von sauren Natriumsalzen der Schwefelsauerstoffsäuren.

Von sauren Natriumsalzen der Schwefelsauerstoffsäuren sind nur $NaHSO_4$ und $NaHSO_3$ bekannt. Die übrigen Säuren bilden keine sauren Salze.

$NaHSO_4$

Zur Berechnung der ersten Dissociationskonstante k_1 liegen keine kryoskopischen Daten vor. Auch die S. 329 mitgeteilten molekularen Leitfähigkeiten von Barth gestatten dies nicht, da bei der höchsten Konzentration $^1/_{32}$-molar-normal bereits starke Dissociation des $H\bar{S}O_4$-Ions statt hat. Die Konstante k_2 ist bereits früher berechnet worden.

Die Beweglichkeit des $H\bar{S}O_4$-Ions ist, wie aus frühern Erwägungen hervorgeht, sehr nahe gleich der des $\bar{\bar{S}}O_4$-Ions und hat nach Luther bei 15° den Wert von 62·5, bei 18° von 67, bei 25° von 78 reziproken Ohm[1]).

$NaHSO_3$.

Die Dissociation des $H\bar{S}O_3$-Ions beginnt erst bei sehr hohen Verdünnungen in schwachem Masse. Bei den gewöhnlichen Konzentrationen kann $NaHSO_3$ also als binärer Elektrolyt behandelt werden.

Bestimmung der ersten Dissociation.

Kryoskopische Daten zur Berechnung der Dissociation liegen nicht vor.

Die molekulare Leitfähigkeit Λ dagegen ist von Barth[2]) und mir bei 25° gemessen worden. Barth gibt für verdünnte Lösungen (m = Anzahl Mole pro 1 ccm) folgende Zahlen:

Tabelle 65.

$m \cdot 10^3$	$\sqrt[3]{m}$	Λ
$^1/_{32}$	0·0315	86·2
$^1/_{64}$	0·0250	90·3
$^1/_{128}$	0·0199	94·6
$^1/_{256}$	0·0158	98·6
$^1/_{512}$	0·0125	102·1
$^1/_{1024}$	0·0993	105·8

Um die Kurve Barths mit Sicherheit noch bis zu höhern Konzentrationen extrapolieren zu können, stellte ich selbst Leitfähigkeitsmessungen an, bei denen es mir nicht auf genaue Absolutwerte, sondern nur auf die Veränderung der Leitfähigkeit mit der Konzentration ankam.

Eine Lösung von schwefliger Säure (aus $NaHSO_3$ und H_2SO_4 hergestellt), wurde mit Jod auf ihren Gehalt analysiert und mit der berechneten Menge $NaOH$ zur Neutralisation des ersten Wasserstoffions

[1]) Z. f. Elektroch. **13**, 297 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 176 (1892).

versetzt. Da bei der Titration der Säure an der Luft leicht Verluste durch Abdunsten entstehen und somit bei der Neutralisation mit $NaOH$ leicht zu kleine Mengen zugesetzt werden, kann in dem so gebildeten $NaHSO_3$ ein Überschuss an freier Säure vorhanden sein, der sich infolge der grossen Beweglichkeit des Wasserstoffions stark durch Erhöhung der Leitfähigkeit bemerkbar macht. Die Leitfähigkeitsbestimmung wurde in einem Gefäss vorgenommen, dessen Widerstandskapazität mit Gipslösung zu 0·3313 festgestellt wurde. Die Luft über der Bisulfitlösung war nicht durch ein indifferentes Gas verdrängt, was Fehler in der Richtung der Leitfähigkeitserhöhung hervorrufen kann. Bei der allmählich auftretenden Oxydation des $NaHSO_3$ zu $NaHSO_4$ müssen nämlich infolge der starken Dissociation des $H\overline{SO}_4$-Ions stark leitende Wasserstoffionen auftreten. Ich fand folgende Zahlen:

Tabelle 66.

$m . 10^3$	$\sqrt[3]{m}$	Λ
0·485	0·0786	66·32
0·243	0·0624	75·26
0·122	0·0496	81·82
0·061	0·0394	87·14
0·080	0·0311	93·19
0·0152	0·0248	98·93

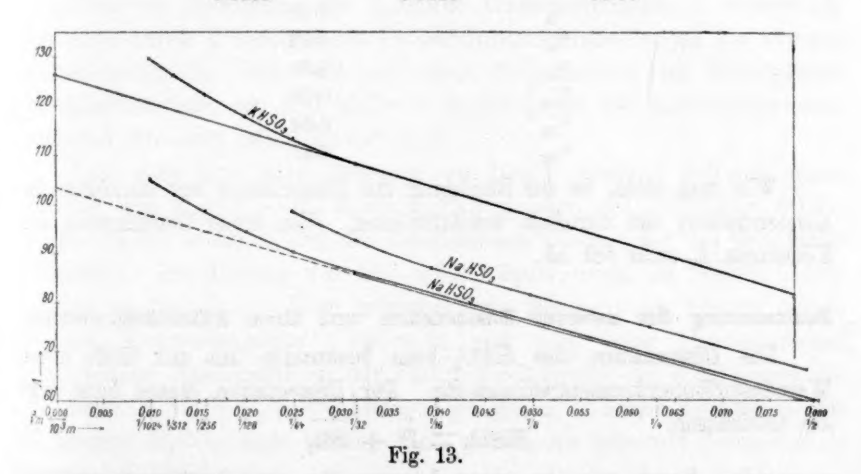


Fig. 13.

Trägt man die Barthschen Zahlen und die von mir gefundenen in ein Koordinatensystem mit der $\sqrt[3]{m}$ als Abszisse ein (Fig. 13), so erhält man zwei Kurven, die nicht zusammenfallen. Aus den oben erwähnten Gründen dürften meine Leitfähigkeitswerte zu hoch sein.

Ich nehme die Barthschen Werte als richtig an und verschiebe meine Kurve parallel zu sich selbst, bis sie die Barthsche verlängert. Ich erhalte dann durch Ablesen von der Kurve mit genügender Genauigkeit folgende molekulare Leitfähigkeiten:

Tabelle 67.

$m \cdot 10^3$	Λ_{25^0}
$^1/_2$	60
$^1/_4$	69
$^1/_8$	76
$^1/_{16}$	81·5

Verlängert man die gerade Linie (bis zu $^1/_{32}$-norm.), bis sie die Ordinatenachse schneidet, so erhält man für Λ_∞ den Wert 103. Zieht man von diesem Wert die Beweglichkeit des Natriumions 51 bei 25° (siehe oben) ab, so erhält man für die Beweglichkeit des $H\bar{S}O_3$-Ions den Wert 52. Dieser Wert stimmt mit dem von Kerp und Baur[1]) berechneten überein. Die Aufwärtskrümmung der Leitfähigkeitskurve von etwa $^1/_{64}$-norm. ab ist durch den Beginn der Dissociation des $H\bar{S}O_3$-Ions zu erklären. Der Dissociationsgrad des $NaHSO_3$ in bezug auf seine erste Dissociation ist dann bis zu $^1/_{64}$-norm. der folgende·

Tabelle 68.

m	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$
$^1/_2$	0·58
$^1/_4$	0·67
$^1/_8$	0·74
$^1/_{16}$	0·79
$^1/_{32}$	0·84
$^1/_{64}$	0·87

Wie man sieht, ist der Rückgang der Dissociation mit zunehmender Konzentration ein ziemlich beträchtlicher. Von einer Berechnung der Konstante k_1 sehe ich ab.

Bestimmung der zweiten Dissociation und ihrer Affinitätskonstante.

Die Dissociation des $H\bar{S}O_3$-Ions bestimmte ich mit Hilfe einer Wasserstoffionenkonzentrationskette. Der Dissociation dieses Ions liegt die Gleichung:

$$H\bar{S}O_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \bar{\bar{S}}O_3$$

zugrunde. Sorgt man in einer Lösung für eine bestimmte und bekannte $H\bar{S}O_3$- und $\bar{\bar{S}}O_3$-Konzentration, so ist nach dem Massenwirkungsgesetz auch die $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration festgelegt.

[1]) Loc. cit. S. 299.

Bildet man nun eine Konzentrationskette nach dem Schema:

$$Pt \mid H_2 \mid {}^1/_{10}\text{-äquiv.-norm. } H_2SO_4 \left| \begin{array}{l} x\text{-äquiv.-norm. } NaHSO_3 \\ y\text{-äquiv.-norm. } Na_2SO_3 \end{array} \right| H_2 \mid Pt$$

und misst deren elektromotorische Kraft, so ist diese nach Eliminierung des Flüssigkeitskontaktpotentiales gleich:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} = 0{\cdot}058 \log \frac{c_1}{c_2} \text{ Volt bei } 18^0,$$

wo c_1 die Wasserstoffionenkonzentration an der Wasserstoffelektrode, c_2 die an der Bisulfitelektrode ist. Die Konzentration c_1 ist bei Verwendung einer $^1/_{10}$-äquiv.-norm. H_2SO_4 | H_2-Elektrode entsprechend den bei H_2SO_4 mitgeteilten Zahlen 0·058. Die Konzentration c_2 ist also berechenbar. Zur Messung der elektromotorischen Kräfte bediente ich mich der Poggendorffschen Kompensationsmethode[1]).

Die Bisulfit—Sulfitlösungen stellte ich in der Weise her, dass ich frisch hergestellte Lösungen von SO_2 (durch Auffangen von SO_2 aus $NaHSO_3$ und H_2SO_4 in Wasser erhalten) vom festgestellten Gehalt und Volumen mit berechneten Mengen $NaOH$ von bekanntem Titer versetzte. Die schweflige Säure wurde sowohl jodometrisch als acidimetrisch (Methylorange als Indikator) bestimmt. —

Von der Richtigkeit der $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffelektrode überzeugte ich mich durch Messung ihres Potentialunterschiedes gegen die 1-norm. Kalomelelektrode. Ich fand sie, ohne Eliminierung der Flüssigkeitspotentialdifferenz, um 362 Millivolt negativer als die Kalomelelektrode, während Smale[2]) 363 Millivolt fand. —

Ich gebe nun eine Messung im Detail wieder. 200 ccm einer Lösung von H_2SO_3 (0·457-äquiv.-norm.) wurden mit 366·6 ccm 0·187-norm. $NaOH$ versetzt und die resultierende Lösung auf das Zehnfache verdünnt. Die Lösung war also 0·0081-äquiv.-norm. an $NaHSO_3$ und ebenso an Na_2SO_3. — Eine entsprechende Menge dieser Lösung wurde in ein Elektrodengefäss[1]) gebracht und nun unter Hindurchleiten von reinem Wasserstoff an der Platinrührelektrode die E. K. gegen die $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 | H_2 | Pt-Elektrode gemessen, wobei im Zwischengefäss $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 sich befand. Ich nahm nun folgende Zeitpotentialkurve bei 18·5^0 auf:

[1]) Die Apparatur ist in meiner Abhandlung in der Zeitschr. f. Elektrochem. loc. cit. ausführlich geschildert.

[2]) Zeitschrift f. physik. Chemie **14**, 577 (1894).

Tabelle 69.

	Millivolt (+ Pol Pt | H_2 | $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4)
11^{11}	61
11^{15}	85
11^{16}	104
11^{22}	132
11^{32}	150
11^{39}	160
11^{45}	165
12^{00}	181
12^{10}	185
12^{25}	189

Die Kurve ist in Fig. 14 dargestellt. Man sieht, wie sich allmählich das Gleichgewicht zwischen Elektrode und Lösung einstellt. Bei Lösungen, die an Bisulfit stärker als 0·1-äquiv.-norm. sind, stellt sich das Potential fast momentan nach dem Einleiten des Wasserstoffs ein und bleibt stundenlang konstant. Da sich, wie sich später herausstellte, ein Fehler bei der Analyse der konzentriertern Lösung eingeschlichen hatte, teile ich die Zahlen nicht mit. Je verdünnter die Lösung an Bisulfit war, um so länger dauerte die Erreichung des Gleichgewichtspotentials. Die in den verdünnten Lösungen aufgenommenen Zeitpotentialkurven gleichen alledem oben gegebenen Beispiel.

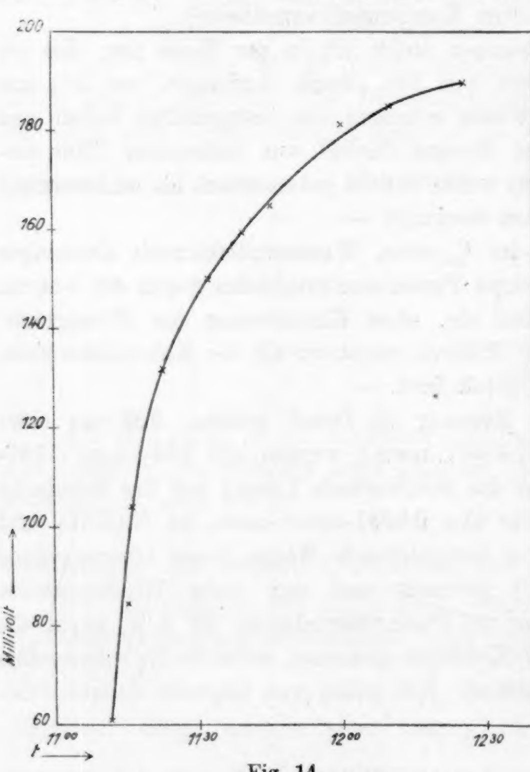


Fig. 14.

Dass das Gleichgewichtspotential nicht ein zufälliges, undefiniertes Potential ist, wie es das Bisulfit—Sulfitgemisch dem Platin erteilen würde, auch wenn kein Wasserstoff an der Elek-

trode vorbeigeführt würde, erhellt aus folgenden zwei Versuchen, bei denen an der Bisulfitelektrode kein Wasserstoff, sondern Stickstoff vorbeigeleitet wurde:

Tabelle 70.

I. 0·136-äquiv.-norm. $NaHSO_3$ > 0·001-äquiv.-norm. Na_2SO_3. 18°.

Zeit	Potential gegen die $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffelektrode
4 Uhr 30 Min.	169 Millivolt
4 „ 34 „	148 „
4 „ 37 „	130 „
4 „ 40 „	114 „
4 „ 45 „	98 „
4 „ 50 „	83 „
4 „ 57 „	69 „
5 „ 3 „	57 „
5 „ 20 „	39 „
6 „ 10 „	25 „

Potential derselben Lösung unter Durchleiten von H_2 durch drei Stunden — 67 Millivolt.

Tabelle 71.

II. 0·0282-äquiv.-norm. $NaHSO_3$ 0·1136-äquiv.-norm. Na_2SO_3. 18°.

Zeit	Potential gegen die $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffelektrode
4 Uhr 50 Min.	— 67 Millivolt
4 „ 55 „	— 74 „
5 „ 6 „	— 82 „
5 „ 16 „	— 88 „
5 „ 29 „	— 90 „
5 „ 50 „	— 86 „
6 „ 33 „	— 86 „

Potential derselben Lösung beim Durchleiten von H_2 durch eine Stunde — 0·231 Millivolt.

Die Kurven sind in Fig. 15 und 15a dargestellt. Wie man sieht, ist im ersten Fall die sich selbst überlassene Bisulfitelektrode positiv (stets Vorzeichen der Elektrode) gegen die Wasserstoffelektrode, und stellt sich allmählich (zwei Stunden) auf einen konstanten Wert ein, während sie beim Durchleiten von H_2 sofort auf einen gegen die H_2-Elektrode negativen durch drei Stunden konstant bleibenden Wert anspricht. Ähnlich liegen, wie aus Tabelle und Kurve zu ersehen, die Verhältnisse bei Fall 11. Wodurch der Potentialwert bedingt ist, den die Bisulfitelektrode ohne H_2 annimmt, resp. welcher Reaktion er entspricht, ist mir nicht bekannt. Jedenfalls hat er keinen Einfluss auf die Einstellung der Wasserstoffionenkonzentrationskette.

Die unmittelbaren Messungsresultate der Ketten:

$$Pt \;\Big|\; H_2 \;\Big|\; {}^1/_{10}\text{-norm. } H_2SO_4 \;\Big|\; \begin{matrix} x\ NaHSO_3 \\ y\ Na_2SO_3 \end{matrix} \;\Big|\; H_2 \;\Big|\; Pt \text{ bei } 19^0$$

in denen stets die $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffelektrode positiver als die Bisulfitelektrode ist, sind nun in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 72.

Nr.	$NaHSO_3$ - Äquivalent-normalität	Na_2SO_3 - Äquivalent-normalität	Potential gegen die $^1/_{10}$-n. H_2-Elektrode in Volt
1	0·0808	0·0808	— 0·150
2	0·0081	0·0081	— 0·189
3	0·0282	0·1136	— 0·231
4	0·0028	0·0114	— 0·282
5	0·0456	0·438	— 0·288

Um nun aus den gemessenen Potentialdifferenzen die Wasserstoffionenkonzentration zu berechnen, müssen die Werte erst wegen der Flüssigkeitskontaktpotentiale korrigiert werden. Die letztern habe ich nach der Formel von P. Henderson[1]) berechnet. Diese Formel sei hier kurz erläutert. Indem Henderson annimmt, dass sich bei Berührung zweier verschiedener Lösungen, die eine beliebige Menge Kationen oder Anionen der verschiedensten Art enthalten können, nicht eine Diffusionsschicht, sondern eine Mischungsschicht aus beiden Lösungen bildet, und indem er die elektrische Arbeit beim Durchgang von F Coulombs, sowie die osmotische Arbeit beim Ionentransport, berechnet, kommt er zu der Formel für die Kontaktpotentialdifferenz:

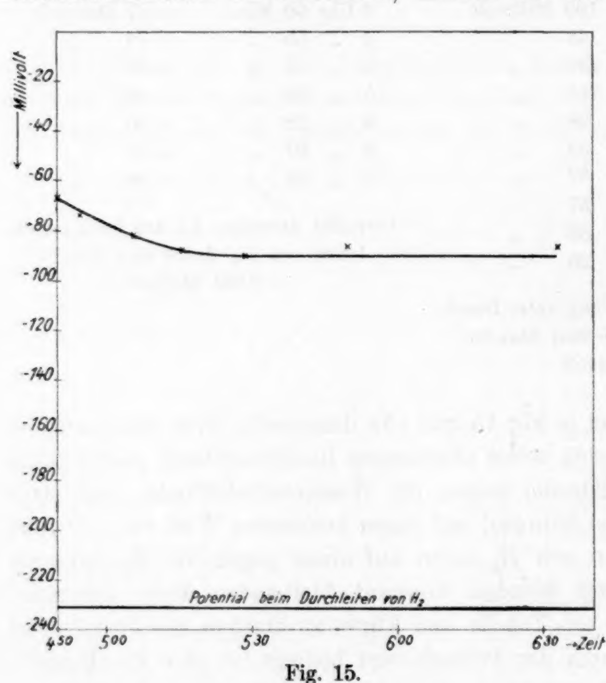


Fig. 15.

$$E = \frac{RT}{F} \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1' + V_1') - (U_2' + V_2')} \ln \frac{U_1' + V_1'}{U_2' + V_2'},$$

wo:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 118 (1907); ebenda **63**, 325 (1908).

$$U_1 = u_1 c_1 + u_2 c_2 + u_3 c_3 + \cdots,$$
$$V_1 = v_1 \bar{c}_1 + v_2 \bar{c}_2 + v_3 \bar{c}_3 + \cdots,$$
$$U_1' = u_1 w_1 c_1 + u_2 w_2 c_2 + u_3 w_3 c_3 + \cdots,$$
$$V_1' = v_1 \bar{w}_1 \bar{c}_1 + v_2 \bar{w}_2 \bar{c}_2 + v_3 \bar{w}_3 \bar{c}_3 + \cdots,$$

für die Lösung I und U_2, V_2, U_2', V_2' analoge Grössen für die Lösung II sind. $u_1, u_2 \ldots$ sind die Beweglichkeiten der Kationen in Lösung I, $v_1, v_2, \ldots$ die der Anionen in Lösung I, die gleichen Grössen mit entsprechendem Index beziehen sich auf Lösung II. Unter den Beweglichkeiten sind hier die Beweglichkeiten unter dem Einfluss der Kraft 1 verstanden, d. h. also Grössen, die gleich den Beweglichkeiten unter dem Potentialgefälle 1 Volt/cm dividiert durch die elektrische Wertigkeit des betreffenden Ions sind. C_1, C_2 usf. bedeuten die Konzentration der Kationen in Lösung I in elektrischen Grammäquivalenten pro Liter. Ich hebe elektrische Grammäquivalente hervor, weil ein Unterschied gegenüber chemischen Äquivalenten besteht, wie dies bei den Stufenionen z. B. hervortritt. Ein $H\bar{S}O_3$-Ion z. B. ist elektrisch einwertig, aber chemisch (z. B. gegenüber Jod) zweiwertig. Bei derartigen Ionen ist die Konzentration in elektrischen Äquivalenten einzusetzen. $\bar{C}_1$, $\bar{C}_2$ usf. bedeuten die Konzentrationen für die Anionen von Lösung I. Analoge Bezeichnungen gelten für die Lösung II; w_1, w_2 usf. bzw. $\bar{w}_1, \bar{w}_2$ usf. sind die elektrischen Wertigkeiten der Kationen, bzw. Anionen.

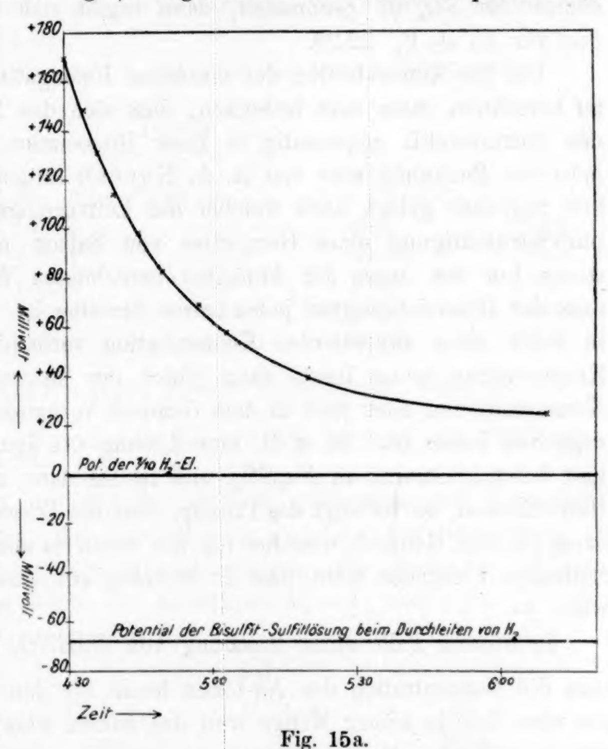


Fig. 15a.

Um Hendersons Formel benutzen zu können, muss man die Konzentrationen der einzelnen Ionengattungen in beiden Lösungen kennen. Für die $^1/_{10}$-äquiv.-norm. H_2SO_4-Lösung habe ich in Übereinstimmung mit Goebel (loc. cit.) die Konzentrationen der $\overset{+}{H}$-Ionen zu 0·058 mol.-norm., die der $H\overset{-}{SO_4}$-Ionen zu 0·035 mol.-norm. und die der $\overset{--}{SO_4}$-Ionen zu 0·011 mol.-norm. angenommen. Für die Beweglichkeiten (Potential 1 Volt/cm.) des $\overset{+}{H}$ bei 18° wurde der Wert 318, für $H\overset{-}{SO_4}$ 67 und ebenso für $\overset{--}{SO_4}$ 67 genommen, dann ergibt sich für $U_1 - V_1$ 15·34 und für $U_1' + V_1'$ 22·29.

Um die Konzentration der einzelnen Ionengattungen in Lösung II zu berechnen, muss man bedenken, dass sich das Natriumbisulfit und das Natriumsulfit gegenseitig in ihrer Dissociation beeinflussen. Ich habe der Rechnung eine von A. A. Noyes[1]) mitgeteilte Gesetzmässigkeit zugrunde gelegt, nach welcher das Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion den unter der Annahme berechneten Werten entsprechen, dass der Dissociationsgrad jedes Salzes derselbe ist, wie wenn es allein in solch einer äquivalenten Konzentration vorhanden wäre, dass die Konzentration seiner Ionen dann gleich der Summe der äquivalenten Konzentrationen aller jetzt in dem Gemisch vorhandenen positiven oder negativen Ionen ist. Ist z. B. eine Lösung 0·1 äquiv.-norm. an $NaCl$ und 0·2-äquiv.-norm. an Na_2SO_4, und ist sie dann z. B. 0·18-norm. an Natriumionen, so verlangt das Prinzip, dass die Dissociation jedes dieser Salze in dem Gemisch dieselbe ist, wie wenn es allein in solcher Konzentration vorhanden wäre, dass es in bezug auf seine Ionen 0·18-norm. wäre. —

In unserm Falle einer Mischung von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 kann man die Konzentration der $\overset{+}{Na}$-Ionen leicht für den Fall erhalten, dass das eine Salz in seiner Menge weit das andere überwiegt. Dann wird das in grösserer Menge vorhandene Salz in seiner Dissociation fast nicht beeinflusst, und man kann seinen Dissociationsgrad aus den früher mitgeteilten Tabellen für Na_2SO_3 und $NaHSO_3$ entnehmen. Weiss man so die nahezu richtige Konzentration der Na-Ionen, so kann man aus den Dissociationstabellen den Dissociationsgrad für das andere Salz entnehmen, den es in reinem Zustand bei Gegenwart dieser Menge $\overset{+}{Na}$-Ionen zeigen würde. Aus diesem Dissociationsgrad ist dann die Kon-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 634—636 (1905); Science **20**, 577—587 (1904).

zentration des Anions des minder konzentrierten Salzes berechenbar. Eventuell kann man nun die Konzentration der $\overset{+}{Na}$-Ionen korrigieren.

Für den Fall, dass die beiden Salze in ziemlich gleicher Konzentration vorhanden sind, habe ich angenommen, dass, wenn ich zu einer z. B. 0·01-äquiv.-norm. $NaHSO_3$-Lösung eine 0·01-äquiv.-norm. Na_2SO_3-Lösung setze, das $NaHSO_3$ annähernd so dissociiert, als wenn es allein in einer Konzentration von 0·02-äquiv.-norm. vorhanden wäre, und ebenso wurde für das Na_2SO_3 angenommen, dass ein Zusatz von $NaHSO_3$ etwa ebenso stark die Dissociation zurückdrängt, wie ein äquivalenter Na_2SO_3-Zusatz.

Ich erhielt so folgende Tabelle für die Ionenkonzentration:

Tabelle 73.

Nr.	$NaHSO_3$ äquiv.-norm.	Na_2SO_3 äquiv.-norm.	$\overset{+}{Na}$ Mole pro Liter	$\overset{-}{HSO_3}$ Mole pro Liter	$\overset{--}{SO_3}$ Mole pro Liter
1	0·0808	0·0808	0·082	0·031	0·0255
2	0·0081	0·0081	0·0104	0·0036	0·0034
3	0·0282	0·1136	0·085	0·010	0·0376
4	0·0028	0·0114	0·0109	0·00125	0·0048
5	0·0456	0·0438	0·252	0·0143	0·119

Um die Hendersonsche Formel auszuwerten, habe ich für die Beweglichkeit $\left(\frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}\right)$ des $\overset{+}{Na}$ bei 18° den Wert 44, für $\overset{-}{HSO_3}$ ebenfalls den Wert 44 und für $\overset{--}{SO_3}$ Ion 60 genommen, die Wasserstoffionenkonzentration in der Bisulfitlösung kann bei der Berechnung des Flüssigkeitspotentiales vernachlässigt werden. Zur Kontrolle der Rechnung setze ich die Werte der Ausdrücke $U_2 - V_2$ und $U_2' + V_2'$ neben die berechneten Kontaktpotentiale:

Tabelle 74.

Nr.	$U_2 - V_2$	$U_2' + V_2'$	K
1	0·78	8·09	0·026
2	0·09	1·01	0·056
3	1·02	8·74	0·025
4	0·12	1·14	0·054
5	3·18	26·02	0·013

Die Kontaktpotentiale sind stets der elektromotorischen Kraft der Wasserstoffkonzentrationskette entgegengerichtet, sie suchen einen Strom von der schwefelsauren Lösung in die Bisulfitlösung zu treiben, während die Wasserstoffkette entgegenarbeitet. Die Kontaktpotentiale sind also zu den gemessenen Potentialen hinzuzuzählen. Nach der Formel:

$$K = 0{\cdot}058 \log \frac{0{\cdot}058}{(\overset{+}{H})}$$

ergeben sich dann folgende Werte von $(\overset{+}{H})$:

Tabelle 75.

Nr.	Korrigiertes Potential	$\overset{+}{H}$ Mole pro Liter
1	— 0·176	0·000054
2	— 0·245	0·00000345
3	— 0·256	0·00000223
4	— 0·295	0·00000047
5	— 0·301	0·00000037

Berechnet man nunmehr die Konstante:

$$k_2 = \frac{(\overset{+}{H})(\overset{--}{SO_3})}{(H\overset{-}{SO_3})},$$

so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 76.

Nr.	k_2 18°
1	$4{\cdot}41 . 10^{-5}$
2	$3{\cdot}27 . 10^{-6}$
3	$8{\cdot}40 . 10^{-6}$
4	$1{\cdot}82 . 10^{-6}$
5	$3{\cdot}12 . 10^{-6}$

Versuch 1 ergibt eine bedeutend höhere Konstante als die Versuche 2—5. Aus den fünf Zahlen nehme ich einen mittlern Wert in der Weise, dass ich sie als Potenzen von 10 darstelle und einen mittlern Exponenten wähle. Ich erhalte so die Zahlen:

Tabelle 77.

Nr.	k_2 18°
1	$10^{-4{\cdot}4}$
2	$10^{-5{\cdot}5}$
3	$10^{-5{\cdot}1}$
4	$10^{-5{\cdot}7}$
5	$10^{-5{\cdot}5}$

Mittel: $k_2 = 10^{-5{\cdot}24} = 5{\cdot}8 . 10^{-6}$ bei 18°

Ausser aus einer Wasserstoffionenkonzentrationskette habe ich die Dissociationskonstante des $H\overset{-}{SO_3}$-Ions auch aus den molekularen Leitfähigkeiten des Natrium- und des Kaliumbisulfits herzuleiten gesucht. Für das Natriumbisulfit habe ich die auf S. 338 und 339 mitgeteilten und in Fig. 13 dargestellten, von Barth und mir bestimmten Werte genommen. Sieht man sich die Molekularleitfähigkeitkonzen-

trationskurve bei 25° an, so sieht man, dass sie von $^1/_2$- bis $^1/_{32}$-mol.-norm. vollständig geradlinig verläuft und für Λ_∞, wie bereits erwähnt, auf den Wert 103 weist. Von $^1/_{32}$-mol.-norm. ab biegt aber die Kurve infolge der Dissociation des $H\overline{S}O_3$-Ions und des Auftretens gut leitender Wasserstoffionen nach oben. Aus dem Grade der Aufbiegung ist nun die Dissociationskonstante des $H\overline{S}O_3$-Ions leicht zu berechnen. Es gilt nämlich die Gleichung (S. 289):

$$\Lambda = c_{\overset{+}{Na}} . 51 + c_{H\overline{S}O_3} . 52 + c_{\overset{+}{H}} (350 + 71{\cdot}2),$$

in welcher Λ die molekulare Leitfähigkeit, die c-Werte die Anzahl Grammionen auf 1 Mol $NaH\overline{S}O_3$ und 51, 52, 350 und 71 die Beweglichkeiten des $\overset{+}{Na}$, $H\overline{S}O_3$, $\overset{+}{H}$ und $\overline{\overline{S}}O_3$-Ions unter dem Potentialgefälle 1 Volt pro cm bei 25° bedeuten. Die molare Konzentration der $\overset{+}{H}$-Ionen ist natürlich gleich der der $\overline{\overline{S}}O_3$-Ionen, ebenso $c_{\overset{+}{Na}} = c_{H\overline{S}O_3}$. Diese letztere Konzentration findet man, wenn man α aus $\frac{\Lambda'}{\Lambda_\infty}$ bestimmt, wo Λ' die aus der geraden zu $\Lambda_\infty = 103$ hinzielenden Linie abgelesene Molekularleitfähigkeit bedeutet, die auftreten würde, wenn keine Dissociation des $H\overline{S}O_3$-Ions stattfände. Der Dissociationsgrad α ist dann gleich $c_{\overset{+}{Na}} = c_{H\overline{S}O_3}$. Für die $^1/_{1024}$-mol.-norm. Lösung ergibt sich so z. B.:

$$105 = \frac{98 . \cancel{103}}{\cancel{103}} + x . 490,$$

$$x = \frac{105 - 98}{490} = \frac{7}{490} = \frac{1}{70}$$

und:

$$k_2 = \frac{[\overset{+}{H}][\overline{\overline{S}}O_3]}{[H\overline{S}O_3]} = \frac{^1/_{70} . 10^{-3} . ^1/_{70} . 10^{-3}}{10^{-3}} = 2{\cdot}1 . 10^{-7}.$$

Es ergibt sich somit folgende Tabelle:

Tabelle 78.

m Mole/Liter	$\Lambda_{\text{beob.}}$	$\Lambda'_{\text{korr.}}$	k_2 (25°
$^1/_{1024}$	105	98	$2{\cdot}1 . 10^{-7}$
$^1/_{512}$	102	96·5	$2{\cdot}5 . 10^{-7}$
$^1/_{256}$	98·5	94·5	$2{\cdot}6 . 10^{-7}$
$^1/_{128}$	94·5	92	$2{\cdot}0 . 10^{-7}$
		Mittel:	$k_2 = 2{\cdot}3 . 10^{-7}$

In analoger Weise kann man die molekularen Leitfähigkeiten des Kaliumbisulfits zur Berechnung von k_2 heranziehen. Die Werte sind

von K. Barth[1]) bestimmt worden und ebenfalls in Fig. 13 eingetragen. Die Zahlen beginnen erst bei $^1/_{32}$-molar-normal; zieht man aber für die höhern Konzentrationen eine Parallele zu der Leitfähigkeitskurve des Natriumbisulfits, so trifft diese Gerade für $\sqrt[3]{m} = 0$ die Ordinatenachse bei dem Wert 126·5. Dieser Wert von Λ_∞ ergibt sich auch durch Summierung von $l_{H\bar{S}O_3} = 52$ und $l_K = 74{\cdot}5$ [2]). Somit erweist sich die Lage der Geraden als richtig. Man erhält jetzt wieder folgende Tabelle.

Tabelle 79.

m Mole/Liter	$\Lambda_{beob.}$	$\Lambda'_{korr.}$	k_2 (25°)
$^1/_{1024}$	129·8	120·5	$3{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$
$^1/_{512}$	126·4	119·4	$4{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$
$^1/_{256}$	122·3	117·3	$5{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$
$^1/_{128}$	118·0	115·0	$4{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$
$^1/_{64}$	113·5	112·0	$3{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$
$^1/_{32}$	108·6	108·6	—
		Mittel: k_2 =	$4{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$

Nimmt man das Mittel aus den Werten, die von $NaHSO_3$ und $KHSO_3$ stammen, so erhält man:

$$k_2 \; NaHSO_3 = 2{\cdot}3 \,.\, 10^{-7}$$
$$k_2 \; KHSO_3 = 4{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$$
$$\text{Mittel: } k_2 \text{ Salz} = 3{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$$

Weiter kann man noch die schweflige Säure selbst zur Bestimmung von k_2 heranziehen. Zu diesem Zwecke habe ich die molekularen Leitfähigkeiten, wie sie von Kerp und Baur (loc. cit.) und von W. Ostwald, bzw. K. Barth bestimmt worden sind (siehe S. 280) in die Fig. 16 eingetragen. Die Werte von Kerp und Baur sind durch Kreuze, die von Ostwald-Barth durch Punkte gekennzeichnet. Wie Kerp und Baur hervorheben, sind die Werte von Ostwald-Barth um etwa 2% zu klein, weil letztere Autoren die schweflige Säure vor der Messung und Verdünnung titrierten, und beim Messen und Verdünnen H_2SO_3 abdunstet. Kerp und Baur nahmen die Titration erst nach der Messung vor. Ich habe daher die Ostwald-Barthschen Zahlen um 2% erhöht und zu einer gestrichelten Kurve verbunden, die nunmehr eine Fortsetzung der von Kerp und Baur ist. Den Wert von Λ_∞ geben Kerp und Baur mittels der ersten Dissociationskonstante der schwefligen Säure $k_1 = 0{\cdot}016$ und ihrer Leitfähigkeitsmessungen zu

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 9, 176 (1892).

[2]) Landolt-Börnstein, Tabellen, 3. Aufl., S. 763, wo l_K bei 18° von Kohlrausch zu 64·7 und der Temperaturkoeffizient zu 0·0217 angegeben sind.

390 an. Dieser Wert stellt die Summe der Beweglichkeiten von $\overset{+}{H}$-Ion und $H\overline{S}O_3$ dar. Für $\overset{+}{H}$-Ion nehmen Kerp und Baur den Druckerschen Wert 338 und für $H\overline{S}O_3$-Ion 52. Ich habe mit diesem Wert von Λ_∞ zu 390 gerechnet; selbst wenn der Wert um zehn Einheiten nach oben oder unten falsch sein sollte, macht dies für die Grössenordnung der gesuchten Dissociationskonstante k_2 nichts aus. Verbindet man nun den Punkt Λ für $^1/_{32}$-molar-normal mit dem Punkt von $\Lambda_\infty = 390$ geradlinig, so erhält man die Abweichung der Leitfähigkeitswerte von H_2SO_3 infolge der Dissociation des $H\overline{S}O_3$-Ions.

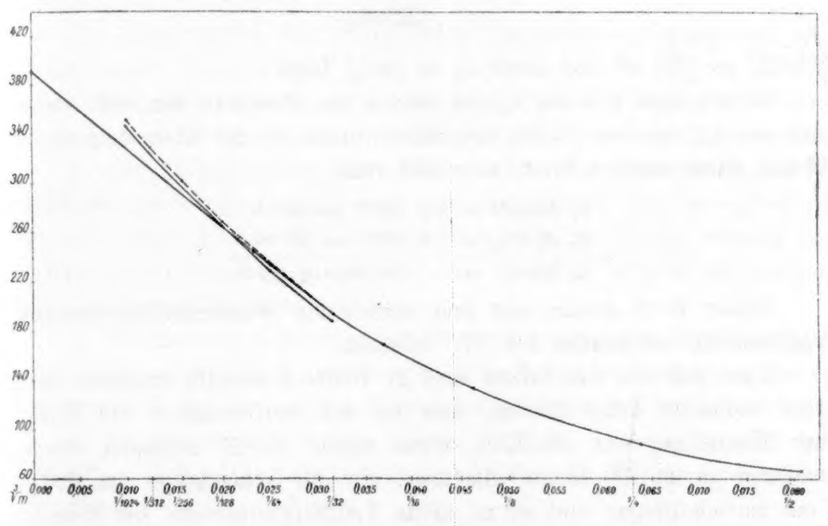


Fig. 16.

Für die molekulare Leitfähigkeit der schwefligen Säure gilt die Gleichung:

$$\Lambda = c_{\overset{+}{H}} \,.\, 338 + c_{H\overset{-}{S}O_3} \,.\, 52 + x\,(71{\cdot}2 + 338),$$

wo $c_{\overset{+}{H}} = c_{H\overset{-}{S}O_3}$ die Konzentration der Wasserstoffionen ist, die aus der ersten Stufe der Dissociation stammen, während x die Konzentration der Wasserstoffionen aus der zweiten Stufe darstellt. Auch hier ergibt sich:

$$x = \frac{\Lambda - \Lambda'_{\text{korr.}}}{480}.$$

Man erhält so folgende Tabelle:

Tabelle 80.

m Mole/Liter	Λ	$\Lambda'_{korr.}$	k_2 (25°)
$^1/_{1024}$	352	328	$5{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$
$^1/_{512}$	328	312	$7{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$
$^1/_{256}$	303	291	$1{\cdot}0 \,.\, 10^{-4}$
$^1/_{128}$	269	265	$6{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$
		Mittel: $k_2 =$	$7{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$

Bei der schwefligen Säure ist k_2 gleichzeitig auch die Konzentration der $\overline{\overline{SO}}_3$-Ionen in Grammionen pro Liter, da in der Gleichung für k_2:

$$k_2 = \frac{[\overset{+}{H}]\,[\overset{--}{SO_3}]}{[H\overset{-}{SO_3}]}$$

$[H\overset{-}{SO_3}] = [\overset{+}{H}]$ ist und somit $k_2 = [\overset{--}{SO_3}]$ folgt.

Nimmt man nun aus k_2, wie es aus den Bisulfiten ermittelt wurde, und aus k_2, das aus H_2SO_3 berechnet wurde, in der oben dargelegten Weise einen mittlern Wert, so erhält man:

$$\begin{array}{lll} k_2 \text{ Bisulfit} & = 3{\cdot}2 \,.\, 10^{-7} & = 10^{-6{\cdot}5} \\ k_2 \; H_2SO_3 & = 7{\cdot}0 \,.\, 10^{-5} & = 10^{-4{\cdot}2} \\ \hline k_2 \text{ Mittel} & = \quad 10^{-5{\cdot}4} & = 4 \,.\, 10^{-6} \end{array}$$

Dieser Wert stimmt mit dem mittels der Wasserstoffionenkonzentrationskette bestimmten $5{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$ überein.

Dass sich aus den Salzen eine zu kleine Konstante ermitteln lässt, wird vielleicht daher rühren, dass bei der Neutralisation der H_2SO_3 zur Herstellung von $NaHSO_3$ etwas zuviel $NaOH$ zugesetzt wurde, wodurch zuviel $\overline{\overline{SO}}_3$-Ionen entstehen, die die Dissociation des $H\overline{SO}_3$-Ions zurückdrängen und so zu kleine Leitfähigkeitswerte des Bisulfits verursachen. — Die zu grosse Konstante bei der schwefligen Säure anderseits kommt vielleicht dadurch zustande, dass sich H_2SO_3 bei der Messung, wie auch Barth angibt, bei Gegenwart von Platinschwarz leicht oxydiert, und so H_2SO_4 entsteht, die viel stärker dissociiert ist, und so zu grosse Werte der Leitfähigkeit vorgetäuscht werden.

Die Wahrheit dürfte mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit in der Mitte liegen, wie auch aus den von mir direkt gemessenen Werten erhellt. Nimmt man endlich aus den mittels der Leitfähigkeit von Bisulfiten und der schwefligen Säure, sowie mittels der Wasserstoffionenkonzentrationskette ermittelten Werten ein Generalmittel, so erhält man:

$$\begin{array}{lll} k_2 \text{ Bisulfit} & = 3{\cdot}2 \,.\, 10^{-7} & = 10^{-6{\cdot}5} \\ k_2 \text{ Säure} & = 7{\cdot}0 \,.\, 10^{-5} & = 10^{-4{\cdot}2} \\ k_2 \text{ Konz. Kette} & = 5{\cdot}8 \,.\, 10^{-6} & = 10^{-5{\cdot}24} \\ \hline \multicolumn{3}{c}{\text{Generalmittel } k_2 = 10^{-5{\cdot}31} = 5{\cdot}1 \,.\, 10^{-6}} \end{array}$$

Wie man sieht, ist die schweflige Säure bezüglich ihrer zweiten Dissociation etwa 3000 mal schwächer als die Schwefelsäure 0·015 mit Bezug auf dieselbe Stufe.

3. Beweglichkeit der sauren Schwefelsauerstoffionen.

Was die Beweglichkeit der übrigen sauern Schwefelsauerstoffionen ausser $H\bar{S}O_4$ und $H\bar{S}O_3$ betrifft (z. B. $H\bar{S}_2O_4$ usf.), so ist diese aller Wahrscheinlichkeit nach sehr nahe gleich der der entsprechenden Neutralanionen.

Zusammenfassung.

Die Hauptpunkte der vorliegenden Untersuchung lassen sich folgendermassen aussprechen:

1. Die Leitfähigkeiten von wässerigen Hydrosulfitlösungen werden bei 0, 18 und 25° gemessen. Der Temperaturkoeffizient wird berechnet.

2. Die Leitfähigkeiten der Natriumsalze aller Schwefelsauerstoffverbindungen werden vergleichend zusammengestellt. Die Beweglichkeit des $\bar{S}_2\bar{O}_4$-Ions (69 bei 25°) und ihr Temperaturkoeffizient werden berechnet und im Zusammenhang mit den analogen Grössen der übrigen Schwefelsauerstoffanionen gebracht.

3. Die Leitfähigkeitskurve der äusserst instabilen hydroschwefligen Säure wird aufgenommen, ihr Temperaturkoffizient berechnet und wieder der Vergleich mit den andern Schwefelsauerstoffsäuren durchgeführt.

4. Es wird unser heutiges Wissen über den Dissociationsgrad der ternären Elektrolyte, einheitlich verarbeitet, in seinen Grundzügen vorgeführt.

5. Es wird der Dissociationsgrad der Natriumsalze sämtlicher bis jetzt untersuchten Schwefelsauerstoffsäuren vergleichend berechnet.

6. Aus der Gefrierkurve des Hydrosulfits ergibt sich die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Hydrosulfithydraten in wässeriger Lösung.

7. Bei allen in Frage stehenden Natriumsalzen werden Stufenionen konstatiert.

8. Der Dissociationsgrad sämtlicher gemessenen Schwefelsauerstoffsäuren wird vergleichend berechnet.

9. Unser heutiges Wissen über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation der ternären Elektrolyte wird, einheitlich verarbeitet, in seinen Grundzügen zusammengestellt.

10. Die Affinitätskonstanten der Schwefelsauerstoffsäuren werden verglichen, die der Thioschwefelsäure und der hydroschwefligen Säure werden neu berechnet.

11. Die Leitfähigkeiten von konzentrierten Bisulfitlösungen bei 25° wurden gemessen und die Dissociation des Bisulfits berechnet. Die Beweglichkeit des HSO_3-Ions ergibt sich zu 52 bei 25°.

12. Die zweite Affinitätskonstante der schwefligen Säure wird durch Messung einer Wasserstoffionenkonzentrationskette, sowie aus den Leitfähigkeiten der Bisulfite und freien schwefligen Säure zu $5 . 10^{-6}$ bestimmt.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Krüger (Danzig-Langfuhr) für reichliche Überlassung von Zeit und Institutsmitteln, sowie meinem Bruder, Primaner E. Jellinek, für seine opferwillige Unterstützung von Herzen danken.

Danzig-Langfuhr, den 30. September 1910.
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Königl. Techn. Hochschule.

Über einen bequemen Apparat zur Messung der Dampfdichten flüchtiger Stoffe[1].

Von

Alan W. C. Menzies.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 11. 10.)

Vor kurzem wurde ein Apparat zur Bestimmung der Molekulargewichte gelöster Stoffe durch Dampfdruckmessungen beschrieben[2]. Nun ermöglicht eine sehr einfache Erweiterung die Anwendung desselben Apparates auch auf die schnelle und genaue Messung der Dampfdichten flüchtiger Stoffe.

Die Methode beruht auf der Messung der Druckerhöhung, die eine bekannte Menge der Substanz bewirkt, wenn dieselbe in einem geschlossenen Raum verdampft, wobei der Raum auf einer konstanten, zur vollständigen Verdampfung des Körpers hinreichende Temperatur erhalten wird[3].

Anpassung des Apparates[4].

Als geschlossener Raum dient das innere Versuchsrohr (Fig. 1) des frühern Apparates. Dasselbe wird durch Eingiessen von 6 bis 8 ccm Quecksilber vom äussern Rohr (dem Dampfmantel) abgeschlossen. Dieses Quecksilber erfüllt zugleich die Rolle einer Manometerflüssigkeit, da sein Aufsteigen im geteilten engen Manometerrohr die Grösse der Druckerhöhung im geschlossenen Raum (dem Versuchsrohr) angibt. Die Substanz wird in einem kleinen Kügelchen abgewogen, dessen kapillarer Hals 2—3 cm in der Länge, vor der letzten Wägung im gefüllten Zustande zugeschmolzen wird. Das Kügelchen wird an dem Stöpsel des Versuchsrohrs mittels eines zur Erhaltung der Kapillaren angebrachten Lochs befestigt. Das Loch, ungefähr 1·5 mm im Durchmesser und 5 mm in der Tiefe, kann im Stöpsel des frühern Apparates selbst gedrillt

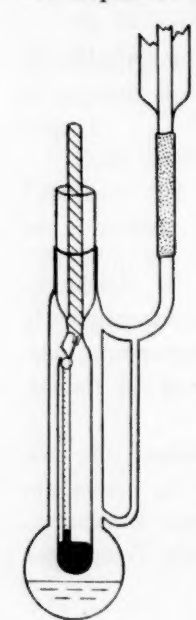
[1] Übersetzt von Alexander Smith.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 231 (1911).

[3] Für andere nach demselben Prinzip arbeitende Apparate siehe: Gibson Dyson, Chem. News **55**, 88 (1887); Bleier u. Kohn, Monatsh. f. Chemie **20**, 909 (1899); **21**, 575 (1900); Lumsden, Journ. Chem. Soc. **83**, 342 (1903).

[4] Der Apparat, nach meiner Vorschrift hergestellt, ist von Greiner und Friedrichs zu beziehen.

werden oder noch leichter durch Anschmelzen eines kurzen Stückes dickwandigen Rohrs (1·5 mm lichte Weite) gebildet werden. Die Spitze der Kapillare wird in diesem Loch durch Einpfropfen einiger Asbestfasern festgehalten. Das Loch muss schief liegen, damit beim Umdrehen des Stöpsels der Hals des Kügelchens gebrochen wird, indem letzteres dem obern Ende des Manometerrohrs begegnet. Wie ersichtlich, hindert die Anwesenheit dieses Lochs die Anwendung des Apparats zu dessem ursprünglichen Zweck absolut nicht.



Die Handhabung bei einer Bestimmung.

Der Kolben des äussern Mantels wird um ein Drittel mit einer Flüssigkeit von genügend hohem Siedepunkt beschickt. Durch den Dampf der jetzt in beständigem Sieden gesetzten Flüssigkeit wird der ganze geschlossene Raum auf konstanter Temperatur erhalten. In der Praxis fährt man nun am bequemsten so fort, dass nicht die Berechnung der Dampfdichte aus dem Volumen und der Temperatur des Raumes, sondern das Auswerten einer Konstanten für den Apparat (und die Heizflüssigkeit) vorgenommen wird. Dies geschieht durch Verdampfung einer gewogenen Menge einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht (z. B. Benzol). Hierzu wird eine geeignete Menge Benzol in einem Kügelchen eingeschmolzen. Der Hals des Kügelchens wird, damit er dann leicht zerbricht, durch ein paar Feilenritze vorbereitet. Die Spitze des Halses wird im Stöpselloch befestigt, und der Stöpsel nach Beschmierung vorsichtig eingesetzt. Sobald nun die Luft, welche das anfangs kalte Kügelchen berührt, heiss wird, steigt das Quecksilber einige Millimeter im Manometerrohr empor. In 5—6 Minuten ist dasselbe vollständig zur Ruhe gekommen, und die erreichte Höhe wird (als Nullpunkt) abgelesen. Jetzt wird der Stöpsel bis zum Brechen des Kugelhalses gedreht, wobei die Kugel auf die Oberfläche des Quecksilbers niederfällt. Im gleichen Moment schiesst das Quecksilber im Manometerrohr auf, und in wenigen Sekunden nimmt es eine konstante Stellung ein. Die Erhöhung wird abgelesen und durch Addition des gleichzeitigen kleinen Falles des Quecksilberniveaus im Versuchsrohr korrigiert.

Aus den drei Bekannten: 1. Gewicht des Benzols, 2. Molekulargewicht desselben, 3. Erhöhung des Quecksilbers, berechnet man die

Konstante (K) des Apparates. Diese stellt die Erhöhung dar, welche ein Mol (Grammolekül) irgend einer Substanz beim Vergasen in diesem Apparat bei dieser Temperatur hervorrufen würde. Ist nun der Wert der Konstanten bekannt, so kann das unbekannte Molekulargewicht (M) irgend einer Substanz erhalten werden durch Einführung der Werte von R (gemessene Quecksilbererhöhung) und W (Gewicht der gebrauchten Menge) in der Formel:

$$M = \frac{W \times K}{R}.$$

Nach einer jeden Messung wird der Stöpsel entfernt und durch Hineinhängen eines mit der Wasserstrahlpumpe verbundenen Rohres der Inhalt der Versuchsröhre durch frische Luft ersetzt. Das abgebrochene Kügelchen kann man einfach im Apparat liegen lassen, bis mehrere sich darin angesammelt haben.

Proberesultate.

Die hierauf folgenden Messungen wurden sämtlich innerhalb dreier Stunden ausgeführt, die zu den Wägungen und zur Bestimmung der Konstante nötige Zeit mit eingerechnet. Als Mantelflüssigkeit diente Toluol. Die Stoffe, von Kahlbaum bezogen, wurden getrocknet und durch Destillation gereinigt. Das Chloroform wurde vorher durch Waschen mit Chromsäuremischung vom Alkohol befreit. Jedes erzielte Resultat ist mitgeteilt.

Substanz	Gewicht	Erhöhung in mm	Log K	Molekulargewicht Gefunden	Normal
Benzol	0·0238	116·5	5·5820	—	78·05
	0·0205	100·5	5·5827	—	
Äthyljodid	0·0429	104·7	5·5824	156·7	156·0
	0·0328	80·5	5·5824	155·8	
Schwefelkohlenstoff	0·0262	132·1	5·5824	75·8	76·1
	0·0180	90·7	5·5824	75·9	
Chloroform	0·0312	99·9	5·5824	119·4	119·4
	0·0347	110·0	5·5824	120·6	
Methyljodid	0·0328	87·4	5·5824	143·5	141·9

Für die Ausführung der folgenden, weitern Messungen bin ich Herrn R. B. Mullinix zu Dank verpflichtet. Dieser war ohne jede Erfahrung in der Messung von Dampfdichten nach irgend welcher Methode und musste sogar das genaue Wägen erst zur Ausführung dieser Messungen erlernen. Der Mantel enthielt käufliches Xylol, Sdep. 137·8°. Jede von Herrn Mullinix gemachte Messung, mit Ausnahme der Vorübungen, ist verzeichnet.

Substanz	Gewicht	Erhöhung in mm	Log K	Molekulargewicht Gefunden	Normal
Benzol	0·0215	112·0	5·6091	—	78·05
	0·0210	110·3	5·6126	—	78·05
	0·0211	110·1	5·6098	—	78·05
Toluol	0·0246	110·2	5·6105	91·1	92·1
	0·0231	100·2	5·6105	93·2	
	0·0248	108·0	5·6105	93·6	
Aceton	0·0158	108·1	5·6105	59·6	58
	0·0157	108·9	5·6105	58·9	
	0·0156	113·8	5·6105	55·9	
Chlorbenzol	0·0276	100·1	5·6105	112·4	112·5
	0·0270	95·5	5·6105	115·3	
	0·0266	89·1	5·6105	121·8[1])	
Äthyljodid	0·0418	108·6	5·6105	157·0	156·0
	0·0409	107·1	5·6105	155·7	
	0·0433	— Versuch schlug fehl — Stöpsel nicht dicht eingesetzt			
Pyridin	0·0216	108·9	5·6105	80·9	79
	0·0238	124·0	5·6105	78·2	
	0·0233	120·7	5·6105	78·5	
Essigsäure[2])	0·0140	92·6	5·6105	61·7	60
	0·0162	106·7	5·6105	61·9	

Bemerkungen.

Wenn man von dem Volumen des gebrauchten Quecksilbers Notiz nimmt, so ist eine Neubestimmung der Konstante bei späterer Wiederbenutzung desselben Apparats (und Heizflüssigkeit) unnötig.

Eine Korrektion wegen Änderung der Manteltemperatur, die durch den Wechsel der Barometerhöhe herbeigeführt wird, kann vernachlässigt werden. So ruft z. B. beim Toluol (Siedepunkt 384° abs.) eine Druckänderung von 23 mm einen Siedepunktswechsel von 1° hervor, deren Vernachlässigung aber einem Fehler von nur $^1/_{384}$ oder ungefähr $^1/_4$ % entspricht.

Wenn bei einer Bestimmung der Endstand des Quecksilbers im Manometerrohr sehr verschieden ist von dem bei der Bestimmung der Konstanten beobachteten, so ist, wie leicht ersichtlich, der Inhalt des

[1]) Bei normalem Druck kocht Chlorbenzol bei 132°. Die Temperatur im Mantel war 137·8°. Wenn der Druck innerhalb der eingeschlossenen Kammer steigt, wird die Verflüchtigung des Chlorbenzols aus dem Kügelchen langsamer.

[2]) Wie ersichtlich, weichen die Dampfdrucke der Essigsäure, dessen Dampf bekanntlich associiert ist, sehr wenig von den monomolekularen Werten ab. Es ist dabei nicht zu vergessen, dass beim Gebrauche dieses Apparats der Teildruck des Essigsäuredampfes im geschlossenen Raum weniger als eine Siebentelatmosphäre beträgt.

geschlossenen Raums etwas verschieden. Eine Korrektion ist aber im allgemeinen deswegen unnötig und wurde in den oben ausgeführten Beispielen nicht berücksichtigt.

Bei andern zur Messung von Dampfdichten angewendeten Apparaten, so z. B. denjenigen von Viktor Meyer und von Lumsden, ist eine Diffusion des Dampfes nach kältern Glassteilen zu befürchten. So bemerkt Lumsden (loc. cit.), „die Genauigkeit der Resultate hängt sehr von der Schnelligkeit der Verdampfung des Körpers ab, und zwar um so mehr, je kleiner das Molekulargewicht desselben ist, weil ein schnell diffundierender Dampf sehr wohl einen kältern Teil des Apparats erreichen kann, ehe die Druckmessung ausführbar ist". In diesem Apparat ist der ganze geschlossene Raum, und somit alle dem Dampfe zugänglichen Teile auf derselben konstanten hohen Temperatur erhalten, und es ist daher nichts Derartiges zu befürchten. Es ist auch zu bemerken, dass keine Luft aus einem wärmern in einen kältern Ort getrieben wird, und dass darauf beruhende Korrektionen von schwer bestimmbarer Grösse nicht in Betracht kommen[1]).

Angesichts der Tatsachen, dass der Dampf voraussichtlich durch den ganzen Raum diffundiert, und dass der abgelesene Druck weniger als ein Sechstel Atmosphäre ist, so kann wohl der Teildruck der Substanz auch nicht lokal ein Sechstel Atmosphäre übersteigen. Dieser geringe Druck wirkt einer etwaigen Neigung zur Association entgegen. Offenbar kann das Rohr, wenn nötig, mit einem indifferenten Gase gefüllt werden.

Anstatt des Glasstöpsels kann bei niedrigern Temperaturen auch ein einfach durchbohrter Gummipfropfen Anwendung finden. Ein Glasstab, dessen unteres Ende (1 cm lang) etwas gebogen ist und den Pfropfen trägt, bewirkt durch rechtzeitiges Drehen das Brechen des Kügelchens. Die Spitze des letztern steckt in einem in das untere Ende des Pfropfens gebohrten, nicht durchgehenden Löchelchen.

In der beschriebenen Gestalt, mit eingeschliffenem Versuchsrohr usw., ist der Apparat zum Gebrauche bei Temperaturen über 200° nicht geeignet. Die Probemessungen zeigen aber, dass derselbe bei angemessenen Temperaturen schnell und genau funktioniert.

---

[1]) Vgl. T. W. Richards, Chem. News **59**, 87 (1889).

Die Universität Chicago, Mai 1910.

Über eine Elektrode dritter Art zur Messung der Potentiale des Thalliumions.

Von

James Frederick Spencer[1]).

(Eingegangen am 21. 12. 10.)

In einer Abhandlung von Luther[2]) findet sich die Beschreibung einer Methode zur Messung der Konzentration von Ionen von Metallen, die Wasser zersetzen. Von dieser Methode ist bisher noch kein Gebrauch gemacht worden. In der vorliegenden Abhandlung ist die Verwendung einer Elektrode „dritter Art" im Zusammenhang mit der Messung der Konzentration von Thalliumionen beschrieben. Die direkte Bestimmung des Potentials von Thalliumlösungen mittels metallischer Thalliumelektroden ist eine äusserst schwierige oder ganz unmöglich zu lösende Aufgabe, wegen der Zahl der zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln und deren Einfluss auf die benutzten Salze. Die zu diesen Versuchen verwendete Elektrode besteht aus Quecksilber in Kontakt mit einer Lösung eines Thalliumsalzes, die mit Merkuro- und Thalliumjodid gesättigt ist. Das gemessene Potential hängt primär von der Konzentration der von dem Merkurojodid gelieferten Quecksilberionen ab. Deren Konzentration wiederum richtet sich, wie aus den untenstehenden Gleichungen erhellt, nach der Konzentration der von dem Thalliumjodid herrührenden Jodionen, welche ihrerseits von der Konzentration der vom Thalliumsalz in die Lösung geschickten Thalliumionen abhängt, so dass das Potential tatsächlich der Konzentration der Thalliumionen proportional ist. Diese Elektrode gehorcht der Nernstschen Gleichung, nämlich:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{K}{Hg^{\cdot}},$$

ferner:

$$Hg^{\cdot} \times J' = K_2 \quad \text{und} \quad Tl^{\cdot} \times J' = K_3.$$

Durch Division dieser beiden Ausdrücke erhalten wir:

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 364 (1898).

$$\frac{Hg^{\cdot}}{Tl^{\cdot}} = \frac{K_2}{K_3}$$

und:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{K_3}{K_2} K_1}{Tl^{\cdot}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_4}{Tl^{\cdot}}.$$

Es ist ganz unnötig, die Werte der verschiedenen Konstanten zu kennen, denn sie sind in dem gemessenen Potential enthalten und fallen von selbst aus allen Rechnungen über Ionenkonzentrationen, die mit den Potentialmessungen solcher Ketten angestellt werden, heraus.

Nach den von Luther als wesentlich für eine solche Elektrode dargelegten Bedingungen muss Merkurojodid weniger löslich sein, als Thalliumjodid, und keine dieser Substanzen darf mit Quecksilber reagieren, und die verschiedenen benutzten Stoffe dürfen in keiner Weise miteinander reagieren oder Mischkristalle bilden. Diese Bedingungen sind im vorliegenden Falle durchaus erfüllt. Es ist auch wesentlich, dass die Löslichkeit der beiden spärlich löslichen Stoffe so gering wie möglich sei. Die Löslichkeit von Merkurojodid wird von Sherill[1]) zu 3×10^{-10}, diejenige von Thalliumjodid von Böttger[2]) zu $1 \cdot 92 \times 10^{-4}$ angegeben. Beide Messungen gelten für 25^0 und sind in g-Molen pro Liter ausgedrückt. Wegen der Komplexbildung des Merkurojodids ist indessen die Konzentration der Thalliumionen, die vom Thalliumjodid herrühren, viel grösser als von der Böttgerschen Zahl gefordert werden würde, und es wird sich später zeigen, dass sie $4 \cdot 71 \times 10^{-3}$ g-Ionen pro Liter beträgt. Die vom Thalliumjodid herrührende Konzentration der Thalliumionen ist beträchtlich und wird in allen Lösungen, mit Ausnahme der konzentriertesten, einen ausgesprochenen Einfluss auf den Wert des gemessenen Potentials haben. Der hypothetische Wert für norm. Thalliumion, berechnet aus den experimentellen Potentialbestimmungen mittels dieser Elektrode unter Benutzung der gewöhnlichen Nernstschen Formel, muss offenbar, wenn auf die vom Thalliumjodid herrührenden Thalliumionen keine Rücksicht genommen wird, abnehmen, falls die Konzentration des Thalliumsalzes abnimmt. Wie sich aus Kolonne 6, Tabelle 1 ergibt, findet das auch wirklich statt. Wenn hingegen der in einer gesättigten Lösung von Thalliumnitrat erhaltene Potentialwert als durch das Thalliumion des Thalliumjodids unbeeinflusst angesehen wird, wie dies offenbar der Fall sein muss, so können wir die Zahl der vom Thalliumjodid herstammenden Thallium-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 735 (1903).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 602 (1903).

ionen berechnen, indem wir das Potential einer gesättigten Lösung von Merkurojodid und Thalliumjodid messen. Wird dieser Wert dann bei allen andern Bestimmungen in die Rechnungen einbezogen, so führt er zu einem konstanten Wert für eine Lösung, die in bezug auf Thalliumion normal ist. Die verbesserte Gleichung für alle Elektroden „dritter“ Art lautet dann:

$$\varepsilon = EP - \frac{RT}{nF} \ln (c + i),$$

wo ε die gemessene E. K., EP das hypothetische Potential für norm.-Thalliumion ist, und R, T, F und n die übliche Bedeutung haben. c ist die Ionenkonzentration der zu messenden Lösung und i die Konzentration des vom Depolarisator gelieferten Ions, das er mit der Lösung gemeinsam hat. Für den vorliegenden Fall kann diese Gleichung geschrieben werden:

$$\varepsilon = EP - 0{\cdot}059 \log (c + 0{\cdot}00471).$$

Experimentelles.

Die verwendeten Elektroden wurden auf folgende Weise hergestellt: Lösungen von verschiedenen bekannten Konzentrationen an Nitrat, Sulfat, Carbonat und Chlorid des Thalliums wurden sorgfältig aus den reinsten Kahlbaumschen Präparaten bereitet. Diese Lösungen wurden in eine Anzahl gut verschliessbarer Flaschen gegeben, und in jede derselben wurde eine Menge von reinem, trockenem Quecksilber, Merkurijodid und Thalliumjodid gebracht. Die Flaschen wurden dann mit Gummikappen verschlossen, in einen 25°-Thermostaten gesetzt und zwei Tage lang geschüttelt. Diese Behandlung verwandelte das Merkuri- in Merkurojodid und sättigte die Lösung sowohl an Merkuro- als an Thalliumjodid. Diese gesättigten Lösungen wurden dann in Potentialgefässe von der üblichen Gestalt gebracht. Dieselben enthielten unten etwas Quecksilber, das als Elektrode diente. Die Herstellung der Verbindung erfolgte mittels einer Platinspitze, die in eine Quecksilber enthaltende Glasröhre eingeschmolzen war. Die Messungen wurden sämtlich bei 25° gegen eine $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode nach dem Poggendorffschen Kompensationsverfahren ausgeführt. Die Elektrode und die Normalelektrode waren dadurch verbunden, dass sie in ein Gefäss tauchten, das, in der ersten Reihe, eine gesättigte Ammoniumnitratlösung und in der zweiten Reihe eine $^1/_{10}$-norm. KCl-Lösung enthielt. Die in beiden Reihen erhaltenen Werte waren identisch, 24 Stunden lang konstant und innerhalb 0·5 Millivolt reproduzierbar. Das deutet darauf hin,

dass die an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten entstehenden Potentialdifferenzen vollkommen beseitigt worden sind.

Die Ergebnisse der ersten Messungsreihe für Thalliumnitrat sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.
Thallonitrat.

1	2	3	4	5	6	7	8
Konzentration $TlNO_3$	E. K. gegen $^1/_{10}$ $N.E$	Einzel-E. K.	Äquival. Leitfähigkeit	Dissociationsgrad	E_c	E_c korrigiert	E_h
0·433	— 0·0485	+ 0·5687	101·8	0·692	0·5379	0·5379	0·2609
0·200	— 0·0340	+ 0·5827	109·65	0·746	0·5340	0·5349	0·2579
0·100	— 0·0220	+ 0·5952	116·36	0·792	0·5303	0·5318	0·2548
0·050	— 0·0065	+ 0·6107	121·91	0·828	0·5281	0·5319	0·2549
0·020	+ 0·0154	+ 0·6326	124·12	0·844	0·5281	0·5332	0·2562
0·010	+ 0·0248	+ 0·6420	136·14	0·930	0·5222	0·5310	0·2540
0·005	+ 0·0390	+ 0·6562	139·37	0·948	0·5191	0·5360	0·2590
0·002	+ 0·0468	+ 0·6640	142·0	0·967	0·5040	0·5356	0·2586
0·001	+ 0·0515	+ 0·6687	143·4	0·976	0·4911	0·5363	0·2593
0·0005	+ 0·0542	+ 0·6714	144·45	0·982	0·4762	0·5362	0·2592
0·0002	+ 0·0565	+ 0·6737	145·24	0·988	0·4552	0·5370	0·2600
					Mittel	0·5347	0·2574

Mit $^1/_{10}$ $N.E$ ist eine $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode gemeint.

Die Zahlen in Kolonne 1 bedeuten die hergestellten Thalliumnitratkonzentrationen, diejenigen in Kolonne 2 die Potentiale der Kombinationen $\frac{N}{10} N.E | TlNO_3, TlJ, Hg_2J_2, Hg$. Die Werte in Kolonne 3 stellen die Potentiale der Thalliumelektrode unter der Annahme dar, dass die $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode einen Wert von + 0·6172 Volt besitzt. Die in Kolonne 4 angegebenen äquivalenten Leitfähigkeiten sind mit Ausnahme derjenigen der zwei konzentriertesten Lösungen den Werten von Kohlrausch und von Steinwehr[1]) direkt entnommen oder daraus interpoliert, diejenigen der beiden konzentriertesten Lösungen sind nach der üblichen Methode bei 25° direkt bestimmt worden. Die Kohlrauschschen Werte sind bei 18° gemessen worden. Sie wurden mittels des Kohlrauschschen Temperaturkoeffizienten auf 25° umgerechnet. Die Zahlen, die den Dissociationsgrad angeben, wie sie sich in Kolonne 5 vorfinden, wurden aus den Leitfähigkeitswerten berechnet unter Verwendung des Wertes $\mu_\infty = 147·0$. Kolonne 6 gibt, wie früher bemerkt wurde, das Potential der hypothetischen Elektrode, die 1-norm. Thalliumion enthält. Kolonne 7 stellt die korrigierten Werte für die

[1]) Ber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wiss. **26**, 581 (1902).

hypothetische 1-norm. Thalliumionelektrode dar. Kolonne 8 gibt die für die Normalwasserstoffelektrode berechneten Werte.

Daher haben wir für $Hg\ Hg_2J_2\ TlJ\ nTl^{\cdot}$:

$$\varepsilon_h = 0{\cdot}2577\,,$$

$$\varepsilon_c = 0{\cdot}5347\,,$$

wo ε_c der mit der $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode $= + 0{\cdot}6172$ und ε_h der gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessene Wert ist (wenn die Normalkalomelelektrode $= + 0{\cdot}283$ gesetzt wird).

Die zweite Versuchsreihe wurde mit Thallocarbonatlösungen angestellt. Die Resultate dieser Messungen sind unten in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Thallocarbonat.

1	2	3	4	5	6	7
Konzentration Tl_2CO_3	Kalomel E. K.	Einzel-E. K.	Äquivalente Leitfähigkeit	Dissociationsgrad	E korrigiert	E_h
0·05-norm.	0·0060	0·6232	85	0·54	0·5353	0·2583
0·033 „	0·0128	0·6300	92·5	0·59	0·5351	0·2581
0·025 „	0·0182	0·6354	97	0·61	0·5351	0·2581
0·0133 „	0·0278	0·6450	110	0·70	0·5359	0·2589
0·0100 „	0·0321	0·6493	115	0·73	0·5361	0·2591
				Mittel	0·5355	0·2585

In Kolonne 1 sind die Äquivalentkonzentrationen der Thalliumcarbonatlösungen angegeben. Kolonne 2 enthält die elektromotorischen Kräfte, die diesen Lösungen entsprechen, gemessen gegen die $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode. Die Werte in Kolonne 3 stellen die Potentiale dar, die aus den Zahlen der Kolonne 2 erhalten werden, wenn man den Wert $+ 0{\cdot}6172$ für die Normalelektrode benutzt. Der in Kolonne 4 angegebene Dissociationsgrad wurde aus den Frankeschen[1]) Messungen der äquivalenten Leitfähigkeit berechnet, wobei der Wert $\mu_\infty = 157$ in Anwendung kam. Kolonne 6 enthält die Werte für die hypothetische 1-norm. Thalliumionlösung, erhalten durch Berücksichtigung der Zahl der Thalliumionen, die von dem Thalliumjodid herrühren, wie dies oben auseinandergesetzt wurde. Kolonne 7 gibt dieselben Werte auf die Wasserstoffelektrode bezogen.

Hieraus haben wir:

$$\varepsilon_c = + 0{\cdot}5355\,,$$

$$\varepsilon_h = + 0{\cdot}2585\,.$$

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

Tabelle 3.

Thallochlorid.

1	2	3	4	5	6
Konzentration $TlCl$	Kalomel-E. K.	Einzel-E. K.	Dissociationsgrad	E_c korrigiert	E_h
0·01	+ 0·0275	+ 0·6447	0·935	0·5364	0·2594
0·005	+ 0·0380	+ 0·6552	0·940	0·5357	0·2587
0·004	+ 0·0411	+ 0·6583	0·950	0·5362	0·2592
0·0022	+ 0·0470	+ 0·6642	0·970	0·5365	0·2593
			Mittel	0·5362	0·2592

Tabelle 3 enthält eine entsprechende Reihe von Werten für Messungen, die mit Thallochloridlösungen angestellt wurden. Der Dissociationsgrad in dieser Reihe wurde aus den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch[1]) ermittelt, die zuerst auf 25° umzurechnen waren. Der Wert für μ_∞ ist 150·2. Hieraus ergibt sich:

$$\varepsilon_c = +0{\cdot}5362,$$
$$\varepsilon_h = +0{\cdot}2592.$$

Tabelle 4.

Thallosulfat.

1	2	3	4	5	6	7
Konzentration Tl_2SO_4	Kalomel-E. K.	Einzel-E. K.	Äquivalente Leitfähigkeit	Dissociationsgrad	E korrigiert	E_h
0·0625	— 0·0035	0·6137	101·3	0·65	0·5345	0·2575
0·0312	+ 0·0034	0·6206	113·1	0·73	0·5365	0·2595
0·0156	+ 0·0226	0·6398	122·9	0·79	0·5355	0·2585
0·0078	+ 0·0340	0·6512	131·2	0·849	0·5363	0·2593
0·0039	+ 0·0425	0·6597	138·3	0·888	0·5365	0·2595
				Mittel	0·5358	0·2588

Tabelle 4 enthält eine Reihe von Messungen für Lösungen von Thallosulfat, ähnlich denjenigen der vorhergehenden Reihen. Der Dissociationsgrad ist aus den Frankeschen[2]) Messungen der äquivalenten Leitfähigkeit berechnet, wobei der Wert von μ_∞ gleich 154·5 gesetzt wurde.

Aus dieser Reihe haben wir:

$$\varepsilon_c = +0{\cdot}5358,$$
$$\varepsilon_h = +0{\cdot}2588.$$

[1]) Ber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wiss. **26**, 581 (1902).

[2]) Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

Als Mittelwert für die vier Versuchsreihen erhalten wir:

$$\varepsilon_c = +0.5355,$$

$$\varepsilon_h = +0.2585.$$

Eine gesättigte Lösung von Thallojodid und Merkurojodid gab, gegen die $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode gemessen, den Wert + 0·0580 Volt, und hieraus erhalten wir + 0·6752 Volt als den Wert der Einzel-E.K. Wenn wir diesen Wert der in der Einleitung angegebenen Rechenweise zugrunde legen, so gelangen wir zu einer Thalliumionkonzentration von 4.7×10^{-3}, welcher Wert in den vorhergehenden Tabellen verwendet wurde.

London, Bedford College.

Fluidität von binären Gemischen[1]).

Von

K. Drucker und R. Kassel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 1. 11.)

Die grosse Empfindlichkeit der innern Reibung gegen konstitutive Einflüsse macht es wahrscheinlich, dass sich an ihr abnormes Verhalten eines Gemisches in bezug auf die Additivität der Eigenschaften besonders deutlich zu erkennen geben wird. Wir haben deswegen einige Kombinationen untersucht, die nach dem chemischen Charakter ihrer Komponenten solches Verhalten erwarten liessen, und auch bei einigen davon in der Tat sowohl qualitativ wie quantitativ stark von der Linearität abweichende Kurven beobachtet. Es mögen zunächst die Resultate mitgeteilt werden, und dann einige theoretische Erwägungen folgen, die sich auf die Reibungserscheinungen im allgemeinen beziehen.

I. Experimenteller Teil.

Es wurden folgende Reihen untersucht:

1. Tetrachloräthan-Acetophenon,
2. Tetrachloräthan-Nitrobenzol,
3. Bromoform-Nitrobenzol,
4. *i*-Amylalkohol-Nitrobenzol,
5. *i*-Amylalkohol-Formamid,
6. *i*-Amylalkohol-Diäthylanilin.
7. *i*-Amylalkohol-Paraldehyd,
8. Essigsäureanhydrid-Paraldehyd,
9. Essigsäureanhydrid-Essigsäure,
10. Schwefelsäure-Essigsäure,
11. Schwefelsäure-Dimethylsulfat.

Jede dieser elf Reihen binärer Mischungen wurde bei zwei voneinander ziemlich weit entfernten Temperaturen gemessen; die tiefere wurde nach äussern Umständen, insbesondere in Rücksicht auf die Gefrierpunkte, bzw. die Unterkühlbarkeit der beiden Komponenten, möglichst nahe 0° gewählt, und zwar bei vier Kombinationen (4., 5., 6., 11.) 0° selbst, bei einer Kombination (2.) 5°, bei vier Kombinationen (1., 3., 7., 8.) 10°, bei zweien (9., 10.) 15°. Als höhere Temperatur wählten wir ursprünglich 80° und führten die Messungen zweier Reihen (1., 4.) auch bei

[1]) Vgl. die Dissertation von R. Kassel: Viskosität binärer Flüssigkeitsgemische, Leipzig 1910.

dieser Temperatur durch. Doch erwies sich der angewandte Thermostat als unbrauchbar, und so wurden die weitern neun Kombinationen im Dampf siedenden Tetrachlorkohlenstoffs gemessen. Die Temperatur schwankte je nach dem Stande des Barometers um wenige Zehntelgrade ober- und unterhalb des Mittelwertes 76·5°, die gemessenen Werte der Fluidität wurden unter Berücksichtigung des bekannten oder geschätzten Temperaturkoeffizienten korrigiert.

Für die Messungen bei tiefer Temperatur dienten gewöhnliche Ostwaldsche Reibungsröhren, die an der Rohrmündung durch Chlorcalciumröhrchen geschützt waren und in einem als durchsichtiger Thermostat dienenden Weinholdschen Gefässe mittels Führungseinrichtung in kontrollierbarer vertikaler Stellung montiert wurden. Das Thermostatenwasser wurde mittels Eis auf der an einem Zehntelgradthermometer ablesbaren gewünschten Temperatur erhalten und mittels Handrührer gerührt. Für hohe Temperatur muss ein geschlossener Apparat verwendet werden[1]). Wir haben eine Form benutzt, die mit der von Mc Intosh, Archibald und Steele[2]) angegebenen fast identisch ist, und die Temperatur in einem Dampfbade von siedendem Tetrachlorkohlenstoff eingestellt, dessen Gefäss aus Blech bestand und mit eingesetzten Glimmerfenstern versehen war, und dessen auf breitem Kragen ruhender, durch einen Suberitring gedichteter Deckel den in einen Schlitz dampfdicht eingesetzten Reibungsapparat, sowie Thermometer und Kühler trug.

Beide Apparate wurden mit Wasser geeicht, stets mit 5 ccm Flüssigkeit beschickt und die einzelnen Röhren so gewählt, dass die — auf 0·2 Sek. genau abgelesene — Ausflusszeit nie weniger als 100 Sek. betrug.

Zwei Versuchsreihen wurden mit einem Wasserbad bei 80° durchgeführt. Direkte Heizung verbot sich wegen des Gefässmaterials (abgesprengte grosse Flasche), und obwohl indirekte Heizung mittels eines ausserhalb geheizten zirkulierenden Flüssigkeitsstromes sich bewährte, musste doch wegen der geringen Widerstandsfähigkeit der Gefässe diese Anordnung verlassen werden.

Zur Bestimmung der Dichte wurden zwei kleine Pyknometerkölbchen von etwa 6 und 13 ccm Inhalt benutzt, deren in den Hals eingeschliffene Kapillare mittels einer aufgeschliffenen Kappe verschlossen werden konnten.

---

[1]) Getman hat diese Vorsicht ausser acht gelassen und dadurch seine Messungen Bedenken ausgesetzt. [Journ. Chim. Phys. **6**, 577 (1908)].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 129 (1906).

Die benutzten Substanzen wurden, soweit sie nicht vorrätig waren, aus Kahlbaums reinsten Präparaten destilliert, das Acetophenon überdies durch Ausfrieren gereinigt.

Von jeder Kombination wurden die reinen Komponenten und fünf Gemische mit etwa 10, 30, 50, 70, 90 Gewichtsprozenten gemessen.

Es ergaben sich folgende Tabellen. (*a* bedeutet den Gewichtsbruch der erstgenannten Komponente, *d* die Dichte, *φ* die Fluidität der Lösung in absolutem Mass[1]).)

Tetrachloräthan-Acetophenon.

80°			10°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	1·4938	131·1	1	1·6002	48·55
0·8998	1·4165	126·7	0·8981	1·5182	42·43
0·6880	1·2871	119·6	0·6993	1·3756	36·03
—	—	—	0·5000	1·2594	35·16
0·3007	1·0893	123·6	0·2999	1·1597	37·60
0·1026	1·0122	132·2	0·1000	1·0758	41·60
0	0·9758	136·2	0	1·0358	44·05

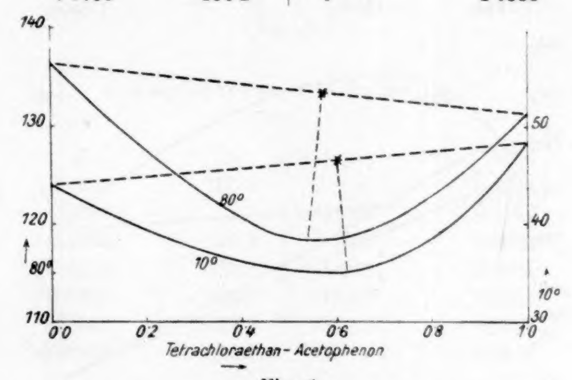


Fig. 1.

Tetrachloräthan-Nitrobenzol.

76·5°			5°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	1·4991	129·0	1	1·6095	43·60
0·9000	1·4537	121·4	0·9000	1·5567	39·40
0·6995	1·3746	117·1	0·6995	1·4672	34·25
0·5167	1·3053	111·8	0·5167	1·3915	33·33
0·3074	1·2369	113·5	0·3074	1·3136	34·38
—	—	—	0·1036	1·2475	35·96
0	1·1476	117·0	0	1·2168	37·08

[1]) Die in den Diagrammen eingezeichneten „Kurvenspannungen“ [Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 476 (1911)] sollen nur die Temperaturverschiebung der maximalen Spannung andeuten.

Bromoform-Nitrobenzol.

	76·5°			10°	
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	2·7167	99·1	1	2·8887	45·10
0·9032	2·3338	103·7	0·9032	2·4724	44·45
0·7415	1·9599	106·2	0·7415	2·0809	42·30
0·4992	1·5871	110·6	0·4992	1·6833	40·30
0·3417	1·4135	113·5	0·3417	1·4987	40·26
0·1161	1·2246	117·0	0·1161	1·2955	41·05
0	1·1167 (76·7°)	117·3	0	1·2125	41·55

i-Amylalkohol-Nitrobenzol.

	80°			0°	
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	0·7636	112·7	1	0·8253	11·32
0·9002	0·7914	122·6	0·9002	0·8541	13·82
0·7003	0·8497	133·6	0·7001	0·9166	19·00
0·4996	0·9151	143·5	0·5000	0·9866	23·75
0·3003	0·9943	144·1	0·2998	1·0703	29·90
0·1006	1·0875	134·1	0·0994	1·1664	34·90
0	1·1444	120·3	0	1·2206	33·02

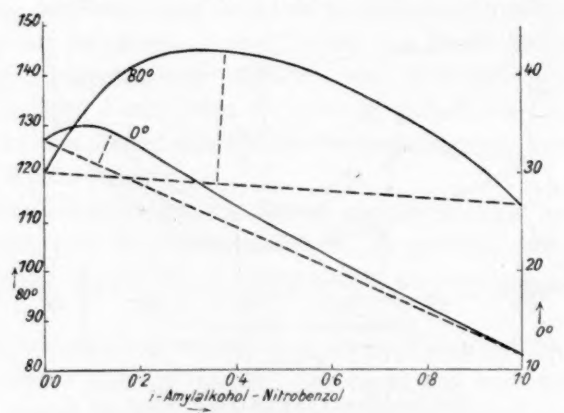


Fig. 2.

i-Amylalkohol-Formamid.

	76·5°			0°	
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	0·7656	105·2	1	0·8253	11·32
0·9718	0·7731	103·5	0·9718	0·8315	11·79
0·9001	0·7908	99·5	0·9001	0·8497	11·96
0·6992	0·8440	84·9	0·6992	0·9041	10·08
0·4984	0·9044	76·3	0·4984	0·9649	9·00
0·3014	0·9726	75·7	0·3014	1·0335	9·40
0·1038	1·0479	77·4	0·1038	1·1111	11·66
0	1·0901	79·7	0	1·1549	13·24

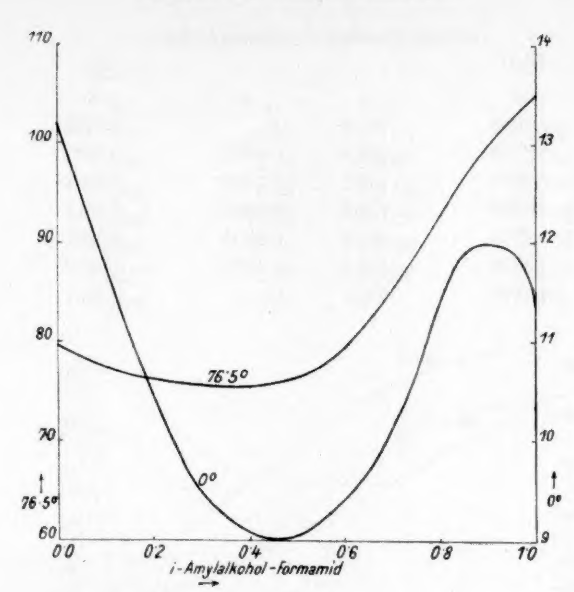


Fig. 3.

i-Amylalkohol-Diäthylanilin.

76·5°			0°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	0·7656	105·2	1	0·8253	11·32
0·9002	0·7764	—	0·9003	0·8367	13·22
0·7000	0·7995	127·6	0·7052	0·8586	17·55
0·5008	0·8218	138·2	0·5008	0·8834	22·13
0·3015	0·8473	141·1	0·3052	0·9091	26·17
0·1007	0·8741	138·0	0·1000	0·9367	27·78
0	0·8901	127·7	0	0·9504	26·05

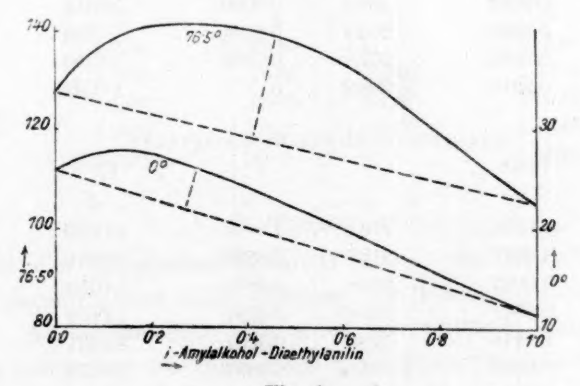


Fig. 4.

i - Amylalkohol - Paraldehyd.

76·5°			10°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	0·7656	105·3	1	0·8183	16·12
0·8998	0·7785	121·8	0·9000	0·8327	21·09
0·7002	0·8061	147·1	0·7000	0·8659	32·19
0·5000	0·8366	174·8	0·5000	0·9011	44·70
0·2999	0·8719	199·0	0·3005	0·9401	56·27
0·0996	0·9076	208·6	0·1000	0·9822	64·48
0	0·9248	209·2	0	1·0037	65·46

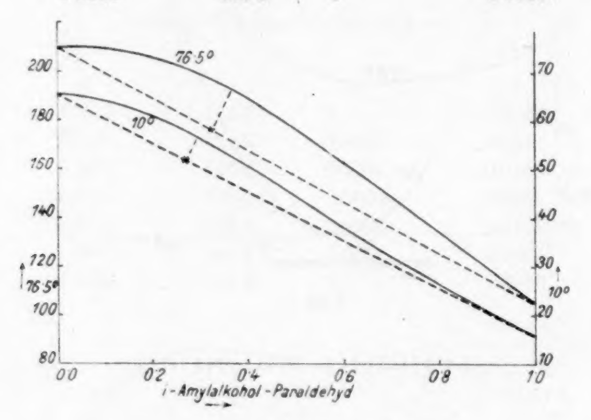


Fig. 5.

Essigsäureanhydrid - Paraldehyd.

76·5°			10°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	1·0096	216·6	1	1·0897	94·5
0·9000	1·0019	212·3	0·9000	1·0813	89·2
0·7004	0·9860	211·0	0·7004	1·0633	82·1
0·5000	0·9702	208·7	0·5000	1·0474	75·2
0·3001	0·9533	205·1	0·3001	1·0309	69·3
0·0998	0·9367	207·1	0·0998	1·0104	66·4
0	0·9248	209·2	0	1·0037	65·5

Essigsäureanhydrid - Essigsäure.

76·5°			15°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	1·0096	216·6	1	1·0850	102·1
0·8995	1·0058	215·6	0·8995	1·0816	99·4
0·6995	1·0021	206·8	0·6995	1·0753	94·6
0·4997	0·9961	200·6	0·4997	1·0689	88·2
0·3007	0·9914	191·4	0·3007	1·0631	84·4
0·0997	0·9860	181·0	0·0997	1·0570	75·9
0	0·9853	177·5	0	1·0550	75·0

Schwefelsäure - Essigsäure.

76·5°			15°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	1·7791	19·87	1	1·8405	3·712
0·9007	1·6986	13·94	0·9007	1·7582	2·384
0·7012	1·5290	9·33	0·7012	1·5920	0·729
0·4982	1·3565	10·60	0·4982	1·4222	0·872
0·2993	1·2025	25·70	0·2993	1·2708	3·190
0·0999	1·0547	79·60	0·0999	1·1243	26·20
0	0·9853	177·4	0	1·0550	75·00

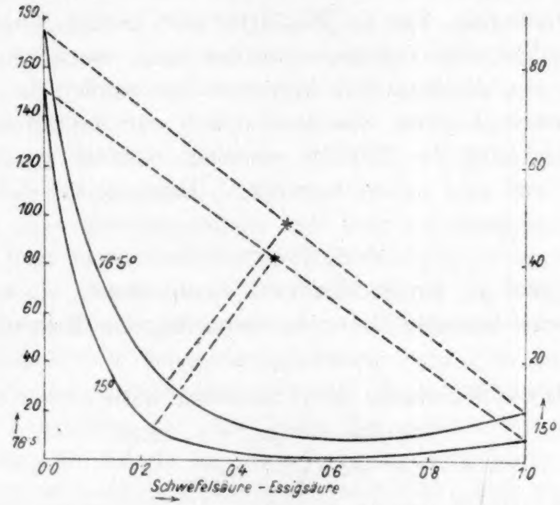


Fig. 6.

Schwefelsäure - Dimethylsulfat.

76·5°			0°		
a	*d*	*φ*	*a*	*d*	*φ*
1	1·7791	18·90	1	1·8546	2·065
0·7502	1·6146	24·40	0·7502	1·6955	3·195
0·4985	1·4882	35·63	0·4985	1·5732	5·476
0·2498	1·3593	66·9	0·2498	1·4483	14·29
0	1·2576	124·7	0	1·3516	36·60

II. Theoretisches.

Die hier mitgeteilten Resultate lassen, wie schon oben erwähnt, einige ungewöhnliche Fälle erkennen, die besondere Besprechung verlangen. Ausserdem aber scheint es uns nützlich, einige allgemeine Überlegungen über die Theorie der Fluiditätskurven mitzuteilen, die wir angestellt haben, und die, soviel wir wissen, neu sind.

Zunächst möchten wir betonen, dass wir die von Bingham[1]) vertretene Ansicht teilen, der zufolge als charakteristische Grösse nicht die Viskosität, sondern die Fluidität anzunehmen ist. Bingham hat an den Temperaturkurven nachgewiesen, dass die Fluiditäten einer Formel entsprechen, die der Gestalt nach Ähnlichkeit mit der bekannten thermodynamischen Dampfdruckformel hat. Da an anderer Stelle die innige Beziehung der Fluidität zum Dampfdruck erörtert werden soll, sobald die dazu gehörigen Experimente abgeschlossen sein werden, so wollen wir diesen Punkt hier nicht weiter behandeln. Dagegen möchten wir darauf hinweisen, dass die Fluidität auch bezüglich der Mischungskurven der Viskosität vorgezogen werden muss, was schon von Jones, Bingham und Mc Master[2]) hervorgehoben worden ist. Zwar sind bereits Formeln bekannt, die als Variable statt der früher üblich gewesenen Viskosität die Fluidität enthalten, aber sie weichen von der unsern ab und sind anders begründet. Dahin gehört die Formel von Lees[3]):

$$\varphi = v_1 \varphi_1 + v_2 \varphi_2, \tag{1}$$

in der φ_1 und φ_2 die Fluidität der Komponenten, v_1 und v_2 deren Volumprozente bedeuten. Lees hat ferner folgende Formeln aufgestellt:

$$\eta = v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2, \tag{2}$$

in der statt der Fluiditäten die Viskositäten auftreten,

$$\log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2, \tag{3}$$

$$\eta^n = v_1 \eta_1^n + v_2 \eta_2^n, \tag{4}$$

wo n eine neue Konstante bedeutet. Dazu kommen die bekannten Viskositätsformeln, in denen statt der Volumbrüche Gewichts- und Molenbrüche auftreten, und die ebenfalls meist nicht den Tatsachen genügen.

Wir gehen aus von der Ansicht[4]), dass den flüssigen Stoffen nicht das Molargewicht ihrer Dämpfe (im Zustande idealen Gases) zugeschrieben werden darf, sondern dass sie Gemische aus verschiedenen Komplexen sind. Werden nun zwei Stoffe gemischt, so tritt, wie man in früherer Zeit meinte und auch neuerdings wieder annimmt, gegenseitige Verbindung ein, die je nach Umständen hinsichtlich der Molarverhältnisse verschiedene „Additionsprodukte" ergeben kann. Bei nur monomeren Komponenten würde also

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 1 u. 238 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 234 (1907).

[3]) Phil. Mag. [6] **1**, 123 (1901).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 616 (1909). Im folgenden soll die Kenntnis dieser Abhandlung vorausgesetzt werden.

nur Addition in Frage kommen können. Sind aber die Komponenten Komplexgemische, so kann zwar Addition der kleinen Mengen monomerer Substanzen erfolgen und zu einem in bezug auf seine Formel ebenfalls monomeren Additionsprodukte führen, es ist aber viel plausibler, auch das oder die „Additionsprodukte" als komplexe Substanz anzunehmen. Das bedeutet, dass nicht eine Addition erfolgt, sondern eine Substitution in den Komplexen.

Nehmen wir zwei Stoffe A und B, die die isolierbare Verbindung A_2B_3 geben können. Jeder der beiden reinen Stoffe ist ein Gemisch von A_1, A_2, A_3 ... A_x, bzw. B_1 B_2 B_3 ... B_y. Eine Verbindung der Formel A_2B_3 kann nun aus $1A_2 + 1B_3$ oder $1A_2 + 3B_1$ oder $2A_1 + 3B_1$ usw. entstehen, es können und werden aber auch $(A_2B_3)_2$, $(A_2B_3)_3$ usw. auftreten. $(A_2B_3)_2$ entspricht A_4B_6, und dies kann entstehen aus A_{10} nach der Reaktion $A_{10} + B_6 = A_4B_6 + A_4$ oder aus B_{10} nach $B_{10} + A_4 = A_4B_6 + B_4$, usw.

Dieser eine herausgegriffene Fall mag zur Erläuterung genügen, in Summa liegt ein verwickeltes Gleichgewichtsphänomen vor. Geregelt werden nun die quantitativen Verhältnisse durch die Komplexitätskonstanten. Chemisch sehr nahe verwandte Stoffe werden ungefähr gleiche Komplexitätskonstante haben und demnach unter gleichen Umständen ungefähr gleiche relative Mengen jeder Komplexitätsstufe enthalten. Wenn die Konstanten für zwei Stoffe (bei gleicher Temperatur) ganz gleich wären, so würde bei der Vermischung jeder von ihnen den andern in seinen Komplexen substituieren können, ohne dass Verschiebungen der relativen Mengen der Komplexstufen auftreten; mithin würde dann jede Eigenschaft einer streng linearen Mischungsregel folgen. Nun ist völlige Gleichheit nicht anzunehmen, weil sonst wohl überhaupt keine Verschiedenheit der beiden reinen Komponenten bestände, aber je ähnlicher die Stoffe einander sind, desto geringere Differenz der Komplexitätskonstanten wird vorliegen, und desto geringer werden die Verschiebungen der Komplexitätsstufen bei der Vermischung sein. In einem Gemisch von solchen nahezu aber nicht völlig identischen Stoffen haben wir demnach eine unvollkommene Substitution der Komplexe und damit Verschiebungen der Mengenverhältnisse der Komplexe anzunehmen [während Nichtmischbarkeit vielleicht auf ausserordentlich geringe Analogie der Komplexitätsverhältnisse und daher geringe Substitutionsmöglichkeit zurückzuführen ist].

Die unvollkommene Substitution wird sich in mehr oder weniger starker Abweichung von der Mischungsregel äussern, d. h. in mehr oder weniger starker Krümmung der Eigenschaftskurven.

Es werden sich also in Gemischen bei vollkommener Substitution diese Molzahlen erhalten, bei unvollkommener aber ändern, und zwar wird diese Änderung sich auf beide Komponenten verteilen.

Hat nun ein Stoff die Fluidität φ_1 und in reinem Zustande die molare Menge N_1 in der Volumeinheit, im Gemisch dagegen ν_1; und berücksichtigen wir die beim Mischen auftretende Dichteänderung, so zeigt er, sofern die Reibungserscheinung selbst ihren Charakter nicht ändert, im Gemische die Partialfluidität:

$$\varphi_1 \cdot \frac{\nu_1}{N_1} \cdot \frac{d_1}{d},$$

wo d_1 die Dichte des reinen Stoffes, d die des Gemisches bedeutet. Führen wir die eben erwähnte Annahme der vollkommenen gegenseitigen Substitution in den Komplexen ein, so ist diese gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Molzahl jeder der Komponenten pro Mengeneinheit dieselbe ist wie in reinem Zustande. Dann ist das Verhältnis der Molzahlen:

$$\frac{\nu_1}{N_1} = \frac{g_1}{G_1},$$

d. h. gleich dem Verhältnisse der Gewichtsmengen pro Volumeinheit im Gemische und im reinen Stoffe; und ferner ist:

$$G_1 = d_1 \quad \text{und} \quad \frac{g_1}{d} = a,$$

wenn a den Gewichtsbruch der Komponente im Gemische bedeutet. Die Partialfluidität wird somit gleich $\varphi_1 . a$, und da für den andern Stoff die Überlegung dieselbe ist, und ferner eine „gegenseitige Beeinflussung" oder „Wechselwirkung", welche neue Koeffizienten fordern könnte, gleichbedeutend wäre mit der Nichterfüllung der ausdrücklich gemachten Voraussetzung der vollkommenen gegenseitigen Vertretung in den Komplexen und der Gleichheit der Komplexverhältnisse, so muss die Fluidität rein additiv sein, d. h.:

$$\varphi = \varphi_1 a + \varphi_2 (1 - a) = \varphi_2 + a(\varphi_1 - \varphi_2). \tag{5}$$

Jene Annahme wird kaum jemals vollkommen, aber oft nahezu richtig sein; und wir haben darum bei nahe verwandten Stoffen, besonders wenn sie recht hoch komplex sind, gute Erfüllung von (5) zu erwarten, weil das dort der Fall sein wird; aber ausserdem können auch andere Kombinationen der Formel folgen.

Beim Vergleich der Formeln ergibt sich nun[1], dass im allgemeinen die Formel (5) allen andern linearen Mischungsformeln weit überlegen

---

[1]) Ausführliche Berechnungen in der zitierten Dissertation von Kassel.

ist, mit Ausnahme von (1), die ungefähr dasselbe leistet, dass insbesondere alle Formeln, die mit der Viskosität rechnen, weit schlechtere Anpassung an die Experimente ergeben.

Aus dem von uns berechneten Materiale führen wir folgende Beispiele an[1]), in denen f_1, f_2, f_3, f_5 die prozentualen Abweichungen der gefundenen Werte von den nach den gleich numerierten Formeln berechneten angeben, während f_4 sich nicht auf Formel (4) bezieht, sondern auf die Mischungsregel nach Viskosität und Gewichtsbruch. a ist der Gewichtsbruch des zuerst genannten Stoffes.

a	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
		Benzol-Äther.			
0·2858	3	18	4	18	1
0·5692	6	17	5	22	2
0·7569	5	14	5	16	2
		Benzol-Nitrobenzol.			
0·1439	7	13	5	17	0
0·3761	6	25	8	35	3
0·8005	2	16	4	24	2
		Toluol-Schwefelkohlenstoff.			
0·0723	1	2	1	1	1
0·3999	3	7	5	3	0
0·6324	1	4	3	3	2
		Chlorkohlenstoff-Chloroform.			
0·1927	2	6	4	7	3
0·5728	5	11	8	13	5
0·8117	3	7	5	7	3

Wird auch abgesehen von allen theoretischen Erwägungen, so zeigt sich jedenfalls eine praktische Überlegenheit der Formel (5), und ganz zweifellos ist, dass die Fluidität in den Mischungsformeln an Stelle der Viskosität zu treten hat.

Die Abweichungen von (5) sind nur dann besonders gross, wenn auch alle andern binären Mischungsformeln völlig versagen. Dann treffen aber wohl sicher auch die hier gemachten Voraussetzungen nicht zu.

Es muss aber gleich hinzugefügt werden, dass eine strenge Gültigkeit weder von unserer, noch von einer andern der angeführten Formeln erwartet werden kann. Denn es ist ein Umstand bisher gar nicht in Betracht gezogen worden, der für die Theorie der Flüssigkeitsreibung unserer Ansicht nach fundamental wichtig ist und unter Umständen

[1]) Nach Linebarger Am. Journ. Sciences (4) II, 331 (1896).

eine wesentliche Modifikation aller bisher gemachten Ansätze verlangen wird.

Wenn irgendwie eine Zähigkeit gemessen wird, die Methode sei, welche man will, so erfolgt dabei eine Verschiebung von Teilen des Objekts gegeneinander. Alle Methoden kommen darauf hinaus, diese Verschiebung in vergleichbarer, möglichst einfacher und regelmässiger Weise zu bewirken, und dies geschieht dadurch, dass man, der allgemein angenommenen Grundlage der Reibungstheorie entsprechend, parallele Verschiebung von Schichten herbeiführt. Wenn nun in einem zylindrischen Reibungsrohr eine Schicht an der andern mit anderer Geschwindigkeit vorbeiströmt und dabei auf diese einen Zug ausübt, der die beiden Geschwindigkeiten einander anzunähern strebt, so muss dieser Zug eine Längsdehnung bewirken, und deren Grösse wird von verschiedenen Umständen, ganz besonders aber von der Dehnbarkeit der Substanz, d. h. ihrem Kompressibilitätskoeffizienten[1]) abhängen. Sehen wir nun von andern Umständen ganz ab, so müssen Fluidität und Kompressibilität einander proportional sein; setzen wir jene nur als sekundäre Faktoren an, die ihrem Werte nach hinter dem der Dehnung einigermassen zurückstehen, so ist wenigstens Symbasie der beiden Eigenschaften zu erwarten. Die folgende Zusammenstellung, die nur darum nicht grössern Umfang hat, weil noch wenige brauchbare Daten für die Kompressibilitätskoeffizienten vorliegen, zeigt, dass diese Forderung im grossen und ganzen erfüllt ist.

Es bedeutet φ die Fluidität in absolutem Masse, β den mit 10^6 multiplizierten Kompressibilitätskoeffizienten, t die (für beide Kolumnen gleiche) Temperatur.

Stoff	φ	β	t
Pentan	431	318	20
Äthan	425	191	20
Hexan	312	157	20
Aceton	325[2])	121	25
Schwefelkohlenstoff	272	89·8	20
Methylacetat	262	110 (?)	20
Äthylacetat	222	114 (?)	20
Chloroform	187[3])	103	25

[1]) Dass die Dilatation unter Zugwirkung nur dem Vorzeichen nach von der Kompression durch Druck verschieden ist, dürfte wohl jetzt nicht mehr bezweifelt werden können [vgl. dazu die Zitate bei Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 319 (1907). Streng genommen, müsste nicht der Koeffizient der Dehnung, sondern der des scheerenden Zuges herangezogen werden.

[2]) 310 bei 20°.

[3]) 177 bei 20°.

Stoff	φ	β	t
Toluol	182[1])	87·5	25
Benzol	167[2])	91·5	25
Chlorkohlenstoff	103	95	20
Wasser	100	46	20
Äthylalkohol	92·5[3])	105	25
Essigsäure	89·5[4])	87·5	25
Nitrobenzol	54·7	48·6	25
Anilin	25 (?)	45·6	25
Glycerin	0·13	25 (?)	20

Wenn nach dieser Tabelle Proportionalität auch nicht vorhanden ist, so liegt doch zweifellos Symbasie vor, besonders am Pentanende[5]).

Durch diese Tatsache gelangt man zu einer qualitativen Erklärung des auf den ersten Blick schwer zu verstehenden Zusammenhanges zwischen Fluidität und Gaslöslichkeit, den Winkler[6]) aufgedeckt hat. Die nichtstatische Eigenschaft der Fluidität des Lösungsmittels, die doch bei dem Löslichkeitsgleichgewicht gar nicht zur Geltung kommt, ist eben nunmehr mit einer statischen, vom chemischen Charakter des Lösungsmittels abhängenden Eigenschaft verknüpft. Allgemeiner betrachtet: Gaslösungsvermögen, Kompressibilität und Fluidität sind durch die chemische Konstitution verknüpft.

Man kann nun aber weitergehen und fragen: Wenn verschiedene Stoffe sich nach verschiedenen Eigenschaften in gleiche Reihenfolge ordnen lassen, in welchem Zusammenhange steht dann die chemische Konstitution, bzw. das chemische Verhalten eines Stoffs mit der Einwirkung, die er erfahren muss, wenn er jene Eigenschaften zeigen soll, speziell wenn man ihn einem allseitigen (Dilatation) oder streifenden (Ausfluss) Zuge unterwirft? Denn natürlich muss die chemische — besser gesagt, chemisch-physikalische — Formel, durch die man die Konstitution ausdrücken will, jenen Eigenschaften so gut wie möglich Rechnung tragen.

---

[1]) 170 bei 20°.

[2]) 154 bei 20°.

[3]) 84 bei 20°.

[4]) 83 bei 20°.

[5]) Man wird also in solchen Fällen, wo eine der beiden Eigenschaften nicht bekannt ist, eine rohe Schätzung auf Grund dieser Relation vornehmen dürfen. Die Proportionalität selbst würde auf Grund der Maxwellschen Gleichung für die Relaxationszeit [vgl. Reiger, Physikal. Zeitschr. **2**, 213 (1901)] erlauben, diese Grösse nur aus der Kompressibilität oder nur aus der Fluidität abzuleiten. Bei Proportionalität von β und φ sollte man Gleichheit der Temperaturkoeffizienten erwarten.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 171; **10**, 144 (1892); **55**, 344 (1906).

Es wäre möglich, das auf Grund irgendeiner statischen oder kinetischen Molekulartheorie zu erklären, indem man die Dehnung mit der molekularen Massenattraktion in Zusammenhang brächte; und die van der Waalssche Theorie hat ja auch wenigstens die Kompressibilität chemisch einheitlicher flüssiger Stoffe auf diese Weise darstellen können. Aber es erscheint nicht nur erlaubt, sondern auch zweckmässig, eine andere Vorstellung von diesen Zusammenhängen zu bilden.

Betrachtet man wieder die Tabelle, so zeigt sich, dass an einem Ende wesentlich die sogenannten „normalen", am andern Ende meist die abnormen, gemeinhin als associiert geltenden Stoffe stehen. Die Tatsache dieser Verschiedenheit ist nicht neu; man hat bekanntlich angenommen, dass jenen Stoffen, wenn sie normal wie die andern sein sollten, ein anderes Molargewicht zukommen müsste, dass also ihre chemische Formel anders laute, als sonst angenommen wird. Das kann nun eine Molekulartheorie durch abnorme Werte von Attraktionskoeffizienten (van der Waals' a) ausdrücken, man kann aber auch folgende Vorstellung bilden.

Das Wesentliche ist das Vorhandensein verschiedener, ineinander umwandelbarer Stoffarten[1]). Wenn eine von diesen stark prävaliert und ihre Beständigkeitskonstante — die Gleichgewichtskonstante — sehr gross und auch wenig temperaturempfindlich ist, so verhält sich der Stoff wie ein gewöhnlicher normaler Stoff. Benzol z. B. braucht nicht gerade das am Dampfe beobachtete Molargewicht zu haben, sondern kann auch etwa auf das Zehn- und Zwanzigfache polymerisiert sein. Auch in diesem Falle wird es sich wie ein „normaler Stoff" verhalten, solange das Verhältnis zwischen den verschiedenen als seine Komponenten angenommenen Molekelarten sich nicht verschiebt. Das wird unter den angenommenen Verhältnissen der Fall sein. Ist aber der Stoff zum Teil polymer, aber so, dass einfacher und polymerer Stoff oder, allgemeiner, die verschiedenen Komplexstufen der Grössenordnung nach ungefähr gleiche Bruchteile des Ganzen ausmachen, so wird der Stoff sich äussern Einwirkungen gegenüber nicht wie eine tote Masse, sondern wie ein umwandlungsfähiges System verhalten, und wenn man ihn komprimiert, wird seine molare räumliche Konzentration durch partielle Umwandlung der Komplexstufen vermehrt, im andern Falle vermindert werden. Das erfordert aber Arbeitsleistung, während bei den andern Flüssigkeiten eine solche nicht nötig ist, weil da die äussere Einwirkung eben keine erhebliche Verschiebung der Konzentration der

[1]) Vgl. S. 374, Anm. 4.

Hauptmasse bewirkt. Wo nun eine solche Veränderung überhaupt erfolgen kann, da muss sie auch erfolgen und den äussern Zwang „verbrauchen". Eine Dehnung der flüssigen Substanz durch den bei einer Viskositätsmessung ausgeübten Zug muss, wenn eine Umwandlung erfolgen kann, auf Abschwächung der Zugwirkung, also Verzögerung der Bewegung, hinwirken. Untersuchung bei einer andern Temperatur kann diese accessorische Erscheinung verstärken oder vermindern, je nach dem Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtsverhältnisse. Man wird also schliessen, dass in solchen Fällen die Reibung allein keinen Aufschluss über das Verhalten des veränderlichen Stoffs geben wird, wenn er rein, noch eventuell auch, wenn er mit einem andern verdünnt ist, weil der Reibungsvorgang selbst eine Änderung bewirkt; und daraus folgt zweierlei. Erstens müssen Stoffe mit kleiner Viskosität stark kompressibel sein — das ist wohl sicher der Fall —, während sehr zähe Stoffe wahrscheinlich nicht sehr kompressibel sein werden. Zweitens müssen jene untereinander besser der Mischungsregel folgen als die andern. Auch das ist sehr häufig bestätigt. Im Sinne der oben (S. 375) entwickelten Anschauung bedeutet diese Tatsache, dass die gegenseitige Vertretung in den Komplexen dem idealen Falle der völligen Vertretbarkeit nahekommt. Die grosse Zähigkeit dagegen deutet an, dass bewegliche Gleichgewichte vorliegen, denn eben die Verschiebbarkeit der relativen Mengen der Komplexe gibt Veranlassung zu einer Aufspeicherung latenter Energie, die so lange dauert wie der Reibungsvorgang selbst, und die merkbare Beträge dann erreicht, wenn niedere Komplexe vorliegen. Denn der Übergang von fünf Molen tetramerer Substanz in vier Mole pentamerer erfolgt unter grösserer Volumänderung als der von 100 Molen des 99fachen Komplexes in 99 Mole des 100fachen.

Demnach ist die grosse Zähigkeit von Wasser, Essigsäure, Glycerin, Alkohol, Anilin nicht dem Vorhandensein von Komplexen an sich zuzuschreiben, wie man gewöhnlich annimmt, sondern der Umwandlungsfähigkeit der Komplexe ineinander; und dass Pentan sehr wenig zäh ist, deutet nicht auf das Fehlen von Komplexen, sondern auf geringen Einfluss der Komplexverschiebung.

In Konsequenz dieser Anschauungen müssen wir annehmen, dass auch bei Lösungen abnorm grosse Zähigkeit durch die Gleichgewichtsverhältnisse der Verbindungen der Komponenten verursacht ist. Dieser Schluss ist auch von andern Autoren[1]) gezogen worden, und unsere

---

[1]) Vgl. Guye und Tsakalotos, Journ. chim. phys. 8, 340 (1910).

oben mitgeteilten Zahlen enthalten Beispiele dafür. Unsere Kombinationen weichen, wie vorher vermutet worden war, stark vom additiven Schema ab. Ganz besonders deutlich ist der Zusammenhang von Zähigkeit und Verbindungsfähigkeit bei der Kombination Schwefelsäure — Essigsäure. Hier besteht chemisch die Möglichkeit, dass die Essigsäure entwässert werden kann, und die Existenzfähigkeit mehrerer Hydrate der Schwefelsäure ist ja durch die Untersuchung der Erstarrungskurven nachgewiesen worden. In verdünnter Lösung von Schwefelsäure in Essigsäure wird zugesetztes Wasser wesentlich von der Schwefelsäure gebunden[1]). Es wird also wohl eine Entwässerung der Essigsäure auch durch relativ wenig Schwefelsäure bewirkt werden.

Bezüglich der andern von uns untersuchten Kombinationen lässt sich ein unabhängiger Nachweis chemischer Einwirkung noch nicht führen. Andererseits ist ein wahrscheinlich vorhandener chemischer Umsatz an der Fluiditätskurve nicht immer deutlich zu erkennen, z. B. zeigt Schwefelsäure—Dimethylsulfat keinen besonders abnormen Verlauf, obwohl hier die Bildung eines Umwandlungsproduktes zu erwarten ist[2]). Doch besteht immer eine erhebliche Abweichung von der Mischungsregel, und bei Bromoform—Nitrobenzol sowie den Amylalkoholkombinationen liegt sogar der Fall einer Kurve dritten Grades vor, der bei Amylalkohol—Formamid bei tiefer Temperatur sogar bis zur Ausbildung eines Maximums und eines Minimums geht. Ein so exorbitantes Verhalten ist bis jetzt wohl nur an Schwefelsäure—Wasser[3]) beobachtet worden.

Aus den Amylalkoholkombinationen lässt sich folgendes Resultat ableiten.

Vom reinen Nitrobenzol von der Temperatur 0° und der Fluidität 33 steigt bei Zusatz geringer Mengen des Alkohols die Kurve an, und zwar dicht am Anfangspunkte in der Tangentialrichtung auf den Wert 55 der Fluidität eines Amylalkohols zu, der in reinem Zustande sich verhalten würde wie der in sehr verdünnter Lösung befindliche. Bei Diäthylanilin von der Fluidität 26 bei 0° steigt die Kurve stärker als beim Nitrobenzol, obwohl sie, da die beiden reinen Stoffe weniger differieren als im vorigen Falle, recht wohl flacher verlaufen, also weniger stark ansteigen könnte. Hier extrapoliert man in der gleichen

---

[1]) H. C. Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 419 (1894).

[2]) Vgl. Oddo, Gazz. chim. **40**, II, 163 (1910). — Unsere lange vor der Publikation dieser Arbeit angestellten Versuche haben eine zeitliche Veränderlichkeit der Zähigkeit nicht erkennen lassen, obwohl darauf geachtet wurde.

[3]) Dunstan u. Wilson, Journ. Chem. Soc. **91**, 83 (1907).

Weise für den Alkohol auf die Zahl 52. Die Paraldehydkombination ist bei 10° gemessen; das würde die Verminderung des extrapolierten Fluiditätswertes um etwa 20% erfordern, falls auf 0° übergegangen werden soll[1]. Man findet für 10° etwa 67 und demnach 54 für 0°.

Diese drei[2] natürlich etwas unsichern Zahlen 55, 52, 54 liegen einander also ziemlich nahe, während der reine Amylalkohol die davon stark abweichende Fluidität 11·3 hat. Der *i*-Amylalkohol entspricht somit in verdünnter Lösung einem Zustande von weit geringerer Zähigkeit, als der reine Alkohol zeigt. Im Sinne der hier vertretenen Anschauungsweise ist der reine Alkohol wegen seiner grossen Zähigkeit als ein Gemisch von niedern Polymeren aufzufassen, deren relative Mengen durch äussere Einwirkung merklich verschoben werden können, während bei hoher Verdünnung praktisch nur monomerer Alkohol vorhanden ist, so dass ein Aufwand von Energie zur vorübergehenden Verschiebung eines Gleichgewichtszustandes bei der Fluiditätsmessung nicht beansprucht wird.

Unsere andern Kurven erlauben eine weitere Anwendung dieses Extrapolationsverfahrens leider nicht. Es wird später geprüft werden, inwieweit man es zu Schlüssen auf die Konstitution verwenden kann. Im Prinzip ist es den für die Kurven des Dampfdrucks[3], des Gefrierpunkts[4], der Oberflächenspannung[5] gemachten Ansätzen nahe verwandt.

Zusammenfassung.

1. Elf binäre Gemische wurden bei je zwei Temperaturen auf die Abhängigkeit der Fluidität von der Zusammensetzung untersucht. Die Auswahl erfolgte im Hinblick auf vermutete Abnormität; diese wurde auch gefunden. Der Temperatureffekt wurde in Übereinstimmung mit allen bereits bekannten Ergebnissen gefunden, d. h. steigende Temperatur vermindert die Krümmung der Kurven.

2. Eine neue, den bisher bekannten binären Mischungsformeln praktisch fast durchweg überlegene Formel wurde aufgestellt und be-

---

[1]) Der Temperaturkoeffizient muss hier kleiner angenommen werden als für den wirklichen reinen Alkohol.

[2]) Die Kombination mit Formamid ergibt eine für dieses Extrapolationsverfahren zu abnorm gekrümmte Linie, wohl weil auch das Formamid stark verändert wird.

[3]) Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

[4]) Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 385 (1904).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 641 (1905); Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 845 (1905).

gründet. Abweichungen von ihr wurden durch Annahme chemisch-konstitutiver Änderungen der beiden Komponenten gedeutet. Zugrunde gelegt wurde dabei der Gedanke, dass Mischung chemische Verbindung ist, und dass lineare Mischungskurven dann auftreten, wenn vollkommene gegenseitige Substitution der Komplexe der Komponenten erfolgt, während Abweichungen von der Linearität durch unvollkommene Substitution verursacht ist.

3. Im Falle der Fluiditätskurven kann diese Anschauung den Tatsachen nicht quantitativ genügen, weil bei der Messung ein Einfluss auf den Zustand der Flüssigkeiten ausgeübt wird, und eine strömende Flüssigkeit in ihren Eigenschaften mit der ruhenden nicht völlig übereinstimmt. Diese Überlegung führt zu einem Zusammenhang der Fluidität mit der Kompressibilität.

Leipzig und Wien, Dezember 1910.

Die Konstitution des Benzols vom Standpunkte des korpuskular-atomistischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit.

I. Eine Interpretation der Regel von Crum Brown und Gibson.

Von

Harry Shipley Fry[1].

(Chemical Laboratory, University of Cincinnati U. S. A.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 10.)[2]

Diese Abhandlung gibt eine Anwendung des korpuskular-atomistischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit auf die das Benzolmolekül aufbauenden Moleküle und auf die Prinzipien der Regel von Crum Brown und Gibson[3]) zur Bestimmung, ob ein gegebenes Benzolmonoderivat hauptsächlich ein Metadiderivat oder ein Gemisch der Ortho- und Paradiderivate liefern wird. Dadurch wird eine Erklärung dieser Regel und verschiedener isomerer Änderungen ermöglicht.

Die Phasen der korpuskular-atomistischen Hypothese, die vom chemischen Standpunkt aus bedeutsam sind, sind zurückzuführen auf resp. J. J. Thomson, Baly und Desch und Sir William Ramsay. Jede Phase steht in Beziehung zum Begriff von der positiven und der negativen Wertigkeit.

J. J. Thomson[4]) sagt, dass ein einwertiges Atom eine Ladung trägt, welche gleich derjenigen auf der Korpuskel ist, und dass es als der Anfang oder das Ende einer Faradayschen Einheitsröhre betrachtet werden kann, je nachdem die Ladung positiv oder negativ ist. Das bedeutet: Eine „Bindung" hat in dem Sinne Richtung, dass das eine Ende einer positiven, das andere einer negativen Ladung entspricht.

Baly und Desch[5]) behaupten, dass die Anziehungsbindungen, die die „Ionen" verbinden, durch das Lösungsmittel gedehnt werden. Wenn

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) In der regelmässigen Sitzung der Cincinnati Section of the American Chemical Society vorgetragen am 15. Januar 1908.

[3]) Trans. Chem. Soc. 61, 366 (1892).

[4]) Electricity and Matter, New York 1907, S. 133.

[5]) Trans. Chem. Soc. 87, 784 (1905).

die Länge der Faradayschen Röhren eine gewisse kritische Länge nicht erreicht, ist das Salz „nichtionisiert“. Wenn die mittlere Länge der Kraftröhren gleich der kritischen Länge oder etwas geringer ist, so findet einiger Ionenaustausch zwischen benachbarten Molekülen statt, und das Salz ist „partiell ionisiert“. Wenn die Länge der Faradayschen Röhren den kritischen Wert übertrifft, so findet vollkommen freier Austausch zwischen den Ionen verschiedener Moleküle statt, und das Salz ist „vollkommen ionisiert“.

Sir William Ramsay[1]) stellt die Hypothese auf, dass Elektronen Atome des chemischen Elements Elektrizität sind. Sie besitzen Masse, bilden Verbindungen mit andern Elementen und dienen als Vereinigungsband zwischen Atom und Atom.

Eine Verbindung der obigen Hypothesen führt zu der allmählich allgemeinere Anerkennung findenden Schlussfolgerung, dass, wenn die Kräfte, welche die Atome im Elektrolyten zusammenhalten, elektrisch sind, dann auch angenommen werden muss, dass die gleichen Kräfte die Atome, welche die Moleküle von Nichtelektrolyten aufbauen, verbunden halten. Daher sind chemische Reaktionen, die die Dissociation von Molekülen, sowohl von Elektrolyten wie von Nichtelektrolyten, in sich schliessen, „elektronisch“. Von diesem Standpunkt aus müssen verschiedene Prinzipien und Ausdrücke, die sich auf den Begriff der positiven und negativen Wertigkeit und seine Anwendung beziehen, definiert werden.

Wenn ein einwertiges Atom eine Ladung trägt, die gleich derjenigen auf der Korpuskel ist, und wenn es als der Anfang oder das Ende einer Faradayschen Einheitsröhre betrachtet wird, so kann logisch angenommen werden, dass ein einwertiges Atom, entweder im Ionenzustand oder in chemischer Verbindung mit einem andern Atom, sich auf zwei verschiedene Weisen verhält, je nachdem es positiv oder negativ einwertig ist. Auf korpuskular-atomistischer oder elektronischer Grundlage werden z. B. molekulares Chlor und molekularer Wasserstoff durch die Formeln $Cl\overset{-\;\;+}{—}Cl$ und $H\overset{+\;\;-}{—}H$ dargestellt, während ihre chemische Verbindung, der die Dissociation vorausgeht, folgendermassen angedeutet werden kann:

$$H_2 = H\overset{+\;\;-}{—}H \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{H}$$

$$Cl_2 = Cl\overset{-\;\;+}{—}Cl \rightleftarrows \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Cl}$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad \updownarrows \qquad\quad \updownarrows$$

$$\qquad\qquad\qquad H\overset{+\;\;-}{—}Cl \quad H\overset{-\;\;+}{—}Cl$$

[1]) Trans. Chem. Soc. **93**, 774 (1908).

Wenn demnach zwei oder mehr Typen von einer gegebenen Strukturformel möglich sind, können sie, der Bezugnahme halber, „elektronische Isomere“ oder kürzer „Elektromere“ genannt werden. Überdies kann angenommen werden, dass ein Elektromeres durch Umlagerung von Elektronen in ein anderes übergeführt wird, wie es das Schema andeutet:

$$H \overset{+\;-}{—} Cl \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{+}{H} + \ominus + Cl \rightleftarrows$$

$$H + Cl \rightleftarrows H + \ominus + \overset{+}{Cl} \rightleftarrows \overset{-}{H} + \overset{+}{Cl} \rightleftarrows H \overset{-\;+}{—} Cl,$$

oder dass es die überwiegende oder einzige Type ist infolge von gewissen physikalischen Bedingungen. Z. B. liefert Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung durch Dissociation positive Wasserstoff- und negative Chlorionen. Daher sind die dissociierenden Moleküle vermutlich vom Typus $H \overset{+\;-}{—} Cl$.

Diese Anschauung schliesst die Existenz negativer Wasserstoff- und positiver Chlorionen in einer wässerigen Lösung nicht als unmöglich aus. Die folgende Erläuterung wird dartun, wieso angenommen werden kann, dass während der Elektrolyse negative Wasserstoffionen durch kathodische Reduktion und positive Chlorionen durch anodische Oxydation entstehen: Ein eine positive Ladungseinheit tragendes Wasserstoffatom kann dieselbe in Berührung mit der Kathode verlieren: $\overset{+}{H} + \ominus \rightarrow H$. Das entstehende Atom verwandelt sich, indem es sofort eine negative Ladung annimmt, in ein negatives Wasserstoffion, $H + \ominus \rightarrow \overset{-}{H}$, welches dann sogleich von der Kathode abgestossen wird, um sich mit einem der sich nähernden positiven Wasserstoffionen unter Bildung eines Moleküls Wasserstoff zu vereinigen, $\overset{-}{H} + \overset{+}{H} \rightarrow H \overset{-\;+}{—} H = H_2$. Ein analoger und gleichzeitiger Vorgang spielt sich an der Anode ab:

$$\overset{-}{Cl} + \oplus \rightarrow Cl; \qquad Cl + \oplus \rightarrow \overset{+}{Cl};$$

$$\overset{+}{Cl} + \overset{-}{Cl} \rightarrow Cl \overset{+\;-}{—} Cl = Cl_2.$$

Im Zusammenhang hiermit beweisen Waldens Untersuchungen[1]) über die Leitfähigkeit anderer Substanzen als Säuren, Basen und Salze in verschiedenen ionisierenden Medien, dass die Halogene Brom und Jod nicht nur Anionen liefern, sondern ebensowohl Kationen: $\overset{+}{Br}$ und $\overset{+++}{Br}$; $\overset{+}{J}$ und $\overset{+++}{J}$. Die Metalloide Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn und Schwefel sind ebenfalls befähigt, Kationen zu bilden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 385 und **46**, 103 (1903).

Abgesehen von den Erscheinungen der Elektrolyse können positive Chlorionen bestehen und sich als solche betätigen bei der Erzeugung von unterchloriger Säure durch Wechselwirkung von Chlor und Wasser nach der Gleichung $Cl_2 + HOH = HCl + HOCl$, was „ionisch" oder elektronisch folgendermassen dargestellt wird:

$$Cl_2 = Cl^{+}\!\!-\!\!-^{-}Cl \rightleftarrows \overset{-}{Cl} + \overset{+}{Cl}$$

$$HOH = H^{+}\!\!-^{-}O^{-}\!\!-^{+}H \rightleftarrows \overset{+}{H} + H^{+}\!\!-^{-}O^{-}\!\!-$$

$$\begin{array}{cc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ H^{+}\!\!-^{-}Cl & H^{+}\!\!-^{-}O^{-}\!\!-^{+}Cl \\ & \uparrow\downarrow \\ & \overset{+}{H} + \overset{-}{OCl}. \end{array}$$

Negative Wasserstoffionen können entstehen und sich betätigen bei der Bildung von molekularem Wasserstoff durch Wechselwirkung zwischen Metallen und Säuren nach der allgemeinen Gleichung $M + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{M} + H_2$, was in elektronischer Darstellung folgende Gestalt annimmt:

$$M = \overset{++--}{M} \rightleftarrows \overset{++}{M} + 2\ominus;$$

$$\overset{+}{H} + \ominus \rightarrow H; \quad H + \ominus \rightarrow \overset{-}{H};$$

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{H} \rightarrow H^{+}\!\!-^{-}H = H_2.$$

Diese Beispiele zeigen, dass ein einwertiges Atom entweder positiv oder negativ geladen sein kann und sich daher als Ion oder in chemischer Verbindung mit andern Atomen auf zwei verschiedene Weisen verhalten kann, je nachdem es positiv oder negativ einwertig ist. Von einem zweiwertigen Atom kann durch eine erweiterte Anwendung der obigen Prinzipien gezeigt werden, dass es sich auf drei Arten verhalten kann, je nachdem seine Wertigkeiten beide positiv oder beide negativ sind, oder aber die eine positiv und die andere negativ ist. Ebenso kann ein dreiwertiges Atom sich auf vier Weisen betätigen, ein vierwertiges Atom auf fünf Weisen. Das Kohlenstoffatom z. B. kann die folgenden fünf verschiedenen Typen geben (Fig. 1, I bis V):

$$\begin{array}{ccccc} |+ & |+ & |+ & |+ & |- \\ \overset{+}{-}C\underset{+}{-} & \overset{-}{-}C\underset{+}{-} & \overset{-}{-}C\underset{+}{-} & \overset{-}{-}C\underset{-}{-} & \overset{-}{-}C\underset{-}{-} \\ +| & +| & -| & -| & -| \\ \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} & \text{V} \end{array}$$

Fig. 1.

Im allgemeinen können, wenn die Wertigkeit gleich n ist, $n + 1$ Typen bestehen.

Eine Ausdehnung dieser Begriffe der positiven und negativen Wertigkeit auf die Atome, die ein beliebiges Molekül aufbauen, wäre, und zwar mit Recht, als eine ungerechtfertigte Spekulation zu betrachten, falls sich von den neuen Typen von Strukturformeln (den elektronischen Formeln) nicht zeigen liesse, dass ihnen vom chemischen Standpunkt aus grössere Bedeutung zukommt als den gewöhnlichen Strukturformeln. Chemisch bedeutsame Anwendungen der Begriffe der positiven und negativen Wertigkeit (nicht von einem elektronischen Standpunkt aus) sind in klarer Weise von Nef[1]) in seiner Arbeit über die Nichtäquivalenz der vier Wertigkeiten des Kohlenstoffatoms gemacht worden, welche Arbeit auch weitere Anwendungen rechtfertigt und anregt. Demnach soll die Hypothese von der positiven und negativen Wertigkeit, wie sie in den vorhergehenden Seiten skizziert worden ist, jetzt auf die das Benzol aufbauenden Atome ausgedehnt werden, in der Hoffnung, dass einige der Geheimnisse seiner Konstitution und der verwandten Eigenschaften dadurch besser verständlich werden mögen.

Wenn Benzolkerne (zentrische Formeln) aus den verschiedenen in Fig. 1 angegebenen Typen von Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sind, so dass jeder Kern aus drei Paaren der kombinierten Typen (I und V), (II und IV) und (III und III) besteht, die symmetrisch angeordnet sind, so sind nur sechs Konfigurationen möglich. Es sind die folgenden (*A* bis *E*):

A B C

D E F

Fig. 2.

Die abgekürzte Formel (Fig. 2) ist typisch für jede der möglichen

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 645 (1908).

„elektronischen Formeln“ oder „Elektromeren“ des Benzols. Die Gründe dafür, dass sie vorgeschlagen wird, sind die folgenden:

1. Die Formel bietet eine strukturelle Grundlage für die Ähnlichkeit im Verhalten der Ortho- und Parastellung im Gegensatz zur Metastellung, d. h. wenn ein gegebenes Wasserstoffatom (oder ein gegebener Substituent) negativ ist, so sind die dazu in Ortho- oder Parastellung befindlichen Wasserstoffatome oder Substituenten beide positiv, während die dazu in Metastellung befindlichen negativ sind und umgekehrt.

Fig. 3.

2. Collies Raumformel für das Benzol[1]) zeigt die Existenz von zwei Gruppen von Wasserstoffatomen, nämlich der 1, 3, 5- und der 2, 4, 6-Gruppe. In Übereinstimmung hiermit stellt die vorgeschlagene elektronische Formel die 1, 3, 5-Gruppe als sich negativ betätigend, die 2, 4, 6-Gruppe als sich positiv betätigend dar. Diese Eigentümlichkeit bleibt auch erhalten, wenn sich die elektronischen Formeln im Zustand der von Collie beschriebenen dynamischen Gleichgewichte befinden.

3. Die Existenz von zwei Gruppen von Wasserstoffatomen setzte Collie in den Stand, eine stereochemische Erklärung der Regel von Crum Brown und Gibson zu geben. Die elektronische Formel für Benzol passt sich einer elektronischen Erklärung dieser Regel an.

4. Verschiedene isomere Änderungen werden ebenfalls erklärt, vornehmlich die von Chattaway und Orton[2]) studierten, mit Umlagerungen verknüpften Reaktionen, ebenso die Semidin- und die Benzidinumlagerung.

Ein gewichtiger Einwand gegen die elektronische Formel für das Benzol muss geprüft werden, bevor eine Erklärung der Regel von Crum Brown und Gibson gegeben wird. Die Hypothese der positiven und negativen Wertigkeit legt, wie früher dargetan, die Möglichkeit nahe, dass wenigstens zwei gesonderte Typen oder Elektromere einer binären Verbindung bestehen. Daher sollten zwei monosubstituierte Abkömmlinge des Benzols $C_6H_5\overset{+}{-}\overset{-}{-}X$ und $C_6H_5\overset{-}{-}\overset{+}{-}X$ möglich sein, während nur eins bekannt ist. Wenn daher beide Elektromere gebildet werden, und nur eine Substanz identifiziert worden ist, so folgt daraus, dass die Elektromeren entweder nicht durch physikalische Mittel unterscheidbar sind, oder dass das eine durch die Umlagerung von Elektronen

[1]) Trans. Chem. Soc. **71**, 1013 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3572 (1899); Trans. Chem. Soc. **75**, 1046 (1901).

in das andere umgewandelt wird: $C_6H_5 \overset{+}{-}\overset{-}{} X \rightleftarrows C_6H_5X \rightleftarrows C_6H_5 \overset{-}{-}\overset{+}{} X$ (siehe S. 387).

Eine andere mögliche Erklärung der Existenz nur eines einzigen monosubstituierten Derivats, wo zwei Elektromere möglich sind, gründet sich auf die Tatsache, dass die Reaktionen, durch welche Substituenten eingeführt werden, reversibel sind. Zum Beispiel kann die Bildung der Monohalogenabkömmlinge durch jede der beiden folgenden elektronischen Gleichungen hergestellt werden, in denen das molekulare Halogen $X_2 = X \overset{+}{-}\overset{-}{} X$ ist:

$$C_6H_5 \overset{+}{-}\overset{-}{} H + X \overset{+}{-}\overset{-}{} X \rightleftarrows C_6H_5 \overset{+}{-}\overset{-}{} X + H \overset{-}{-}\overset{+}{} X;$$

$$C_6H_5 \overset{-}{-}\overset{+}{} H + X \overset{-}{-}\overset{+}{} X \rightleftarrows C_6H_5 \overset{-}{-}\overset{+}{} X + H \overset{+}{-}\overset{-}{} X.$$

Wenn diese Reaktionen reversibel sind, so folgt daher, dass die physikalischen Bedingungen, die den Typus des in Freiheit gesetzten HX bestimmen, den Typus des erzeugten C_6H_5X bestimmen werden, d. h. wenn die Bedingungen (wie die Temperatur, die Natur des Lösungsmittels, die Konzentration usw.), unter denen die Substitution erfolgt, die Existenz nur eines einzigen Elektromeren zulassen, etwa von $H \overset{+}{-}\overset{-}{} X$, so wird nur ein einziges monosubstituiertes Benzol, nämlich $C_6H_5 \overset{-}{-}\overset{+}{} X$ möglich sein.

Eine Deutung der Regel von Crum Brown und Gibson erfordert eine kurze Darlegung ihrer wesentlichen Grundzüge und der ursprünglichen Methode ihrer Anwendung. In der abgekürzten Tabelle:

A	B	C	D	E
C_6H_5X	X	HX	HOX	
C_6H_5Cl	Cl	HCl*	$HOCl$	$o-p$
$C_6H_5CH_3$	CH_3	HCH_3*	$HOCH_3$	$o-p$
$C_6H_5NH_2$	NH_2	HNH_2*	$HONH_2$	$o-p$
C_6H_5OH	OH	HOH*	$HOOH$	$o-p$
$C_6H_5NO_2$	NO_2	HNO_2	$HONO_2$*	m
C_6H_5COH	COH	$HCOH$	$HOCOH$*	m
C_6H_5COOH	$COOH$	$HCOOH$	$HOCOOH$*	m
$C_6H_5SO_2OH$	SO_2OH	HSO_2OH	$HOSO_2OH$*	m

enthält Kolonne A die Formeln einiger Monosubstitutionsprodukte vom Typus C_6H_5X, die Kolonne B die Radikale, die ein Wasserstoffatom des Benzols ersetzen, Kolonne C die Wasserstoffverbindungen dieser Radikale; Kolonne D die Hydroxylverbindungen derselben Radikale, Kolonne E die Buchstaben m oder $(o-p)$, je nachdem das Monoderivat hauptsächlich eine Metaverbindung oder ein Gemisch der Ortho- und Paraverbindungen liefert. Diejenigen Stoffe in Kolonne C, die mit einem Sternchen versehen sind, können nicht durch direkte Oxydation in einem Schritt in die entsprechenden Hydroxylverbindungen der Ko-

lonne D umgewandelt werden, während die in Kolonne D mit einem Stern bezeichneten Stoffe durch direkte Oxydation aus den entsprechenden Wasserstoffverbindungen der Kolonne C gebildet werden können.

Nun ist beachtenswert, dass dort, wo die Wasserstoffverbindung mit einem Stern versehen ist, wir in Kolonne E $(o - p)$ finden, und dort, wo die Hydroxylverbindung mit einem Stern bezeichnet ist, wir in Kolonne E (m) sehen. „Mit andern Worten, wenn X naturgemäss als ein Abkömmling von HX zu betrachten ist, so gibt C_6H_5X Ortho- und Paraderivate, und wenn X naturgemäss als ein Abkömmling von HOX zu betrachten ist, so gibt C_6H_5X Metaderivate.“ Nachdem Brown und Gibson ihre Regel so ausgesprochen haben, setzen sie hinzu, dass „die Probe, wodurch wir bestimmen, ob X von HX oder von HOX abgeleitet ist, in der Ermittlung besteht: Kann HX direkt, durch einen einzigen Oxydationsschritt in HOX umgewandelt werden oder nicht? Wenn das nicht geschehen kann, so ist X in der Verbindung C_6H_5X als von HX abgeleitet zu betrachten, wenn es geschehen kann, so ist X in C_6H_5X als von HOX abgeleitet anzusehen.“

Eines der vielen auffallenden Beispiele dieser Regel ist ihre Anwendung auf die wohlbekannte und unerklärte Tatsache, dass Chlorbenzol bei der Nitrierung Ortho- und Parachlornitrobenzol liefert, während Nitrobenzol bei der Chlorierung nur Metachlornitrobenzol entstehen lässt. Nach der Brown-Gibsonschen Regel ist Chlorbenzol als ein Abkömmling des nicht direkt zu unterchloriger Säure oxydierbaren Chlorwasserstoffs zu betrachten, und daher liefert es nur Ortho- und Paraderivate, während das Nitrobenzol als ein Abkömmling der salpetrigen Säure betrachtet wird, die direkt zu Salpetersäure oxydierbar ist, und folglich liefert es Metaderivate.

Brown und Gibson sagen, dass diese Regel „kein Gesetz ist, weil sie in keiner ersichtlichen Beziehung zu irgend einem Mechanismus steht, durch welchen die Substitution eher in einer Weise als in einer andern ausgeführt wird.“ Da sie sie aber der strengsten Anwendung fähig finden, so schliessen sie, dass „sie in irgend einer Weise mit einem Gesetz in Beziehung stehen muss, und dass sie von Nutzen sein kann, dadurch, dass sie uns zu der Ursache für die Bildung von Metaverbindungen in gewissen Fällen und von Ortho- und Paraverbindungen in andern Fällen führt“.

Der erste wichtige Schritt in der Erklärung dieser Regel ist die Bestimmung des Unterschieds zwischen X in HX und X in HOX. Aus den gewöhnlichen Strukturformeln ist kein Unterschied zu ersehen, aber vom Standpunkt der positiven und negativen Wertigkeit (wenn

wir in den folgenden Erklärungen annehmen, dass Wasserstoff positiv einwertig und Sauerstoff negativ zweiwertig ist) folgt notwendigerweise, dass X in HX sich negativ verhält, während sich X in HOX positiv verhält, wie aus den elektronischen Formeln $H^{+}\!-\!{}^{-}X$ und $H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}X$ hervorgeht. Daher kann ein monosubstituiertes Benzol, C_6H_5X, entweder $C_6H_5^{+}\!-\!{}^{-}X$ oder $C_6H_5^{-}\!-\!{}^{+}X$ sein, je nachdem es ein Derivat von $H^{+}\!-\!{}^{-}X$ oder $H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}X$ ist.

Wenn demnach X in C_6H_5X negativ, und der eintretende Substituent positiv ist, oder wenn X in C_6H_5X positiv und der eintretende Substituent negativ ist, dann sollen Ortho- und Paraderivate entstehen. Wenn anderseits X in C_6H_5X negativ, und der eintretende Substituent negativ ist, oder wenn X in C_6H_5X positiv, und der eintretende Substituent positiv ist, so werden Metaderivate gebildet. Dieser Satz ist die Grundlage für ein allgemeines Gesetz der Substitution und stellt die Verbindung der Regel von Crum Brown und Gibson mit der elektronischen Formel für Benzol dar, welche die Ursache der Bildung der Metaverbindungen in einigen Fällen und der Ortho- und Paraverbindungen in andern Fällen sein kann.

Nach den dargelegten Grundsätzen ist die elektronische Formel des Chlorbenzols $\overset{+}{C_6H_5}\overset{-}{Cl}$, während die von Nitrobenzol $\overset{-}{C_6H_5}\overset{+}{NO_2}$ ist. Unterchlorige Säure und Salpetersäure werden folgendermassen dargestellt:

$$H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}Cl = \overset{-}{HO}\,.\,\overset{+}{Cl}; \quad H^{+}\!-\!{}^{-}O^{-}\!-\!{}^{+}N\begin{matrix}\overset{+}{\diagup}{}^{-}O \\ \pm \\ \overset{+}{\diagdown}{}^{-}O\end{matrix} = \overset{-}{HO}\,.\,\overset{+}{NO_2}.$$

Wenn daher $\overset{+}{C_6H_5}\,.\,\overset{-}{Cl}$ nitriert wird, d. h. wenn es mit $\overset{-}{HO}\,.\,\overset{+}{NO_2}$ reagiert, so müssen das Chlor- und das Nitroradikal, da sie von ungleicher Polarität sind, entweder die Ortho- oder die Parastellung einnehmen, gemäss dem folgenden Schema:

Fig. 4.

Da nun anderseits bei der Chlorierung von Nitrobenzol absolut wasserfreies Chlor ohne Einwirkung auf dergleichen Stoffe ist, so folgt,

dass die Substitution von Chlor die Bildung von unterchloriger Säure involvieren kann (siehe S. 388), welche ihrerseits mit dem Nitrobenzol nach dem Schema:

$$C_6H_4NO_2 + \overset{-}{H}O.\overset{+}{Cl} \rightarrow ClC_6H_3NO_2 + \overset{+}{H}.\overset{-}{OH}.$$

Fig. 5.

reagiert. Somit werden die Metastellungen notwendigerweise angenommen, wenn die Substituenten von gleichem Vorzeichen oder gleicher Polarität sind.

Auf ganz ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass Monochlorbenzol bei der Chlorierung Ortho- und Paradichlorbenzol, Nitrobenzol dagegen bei der Nitrierung Metadinitrobenzol liefern muss. Andere Beispiele von Disubstitution entsprechen ebenfalls diesen Erläuterungen. Es ist auch einleuchtend, dass die Einführung weiterer Substituenten sich in gleicher Weise den obigen Prinzipien unterordnen muss. So offenbart sich ein Mechanismus, durch den die Substitution eher in der einen als in der andern Richtung verläuft, und er wird zur Grundlage eines allgemeinen Substitutionsgesetzes.

Eine Ausdehnung dieses Gesetzes auf die Bildung von Tri-, Tetra- usw. -derivaten des Benzols macht es nicht nur notwendig, durch ein vergleichendes Studium die Polarität der im Ring schon vorhandenen Substituenten festzustellen, sondern auch zu ermitteln, ob der eintretende Substituent X als $\overset{+}{X}$ oder als $\overset{-}{X}$ eingeführt wird. Betrachten wir als ein Beispiel die Bestimmung der Polarität der Substituenten in Ortho-, Meta- und Parachlor- und -bromnitrobenzol. Beim Chlor- und beim Bromnitrobenzol wechseln die Ortho- und Paraverbindungen, aber nicht die Metaverbindungen, das Halogen gegen Hydroxyl aus, wenn sie mit wässeriger Kalilauge gekocht werden und gegen die Amidogruppe, falls man sie mit Ammoniak erhitzt. Nun muss die elektronische Formel von Kaliumhydroxyd $K\overset{+}{-}\overset{-}{-}O\overset{-}{-}\overset{+}{-}H$ sein, da in wässeriger Lösung seine Ionen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{OH}$ sind. Die Wechselwirkung mit Ortho- und Parachlor- oder -bromnitrobenzol führt zu dem Austauch der Halogenatome gegen das negative Hydroxylradikal. Daher müssen die Halogenatome ebenfalls negativ sein, so dass die Reaktionen folgendermassen verlaufen:

$(X = Cl$ oder $Br)$.

Fig. 6.

Da anderseits das Metachlor- und das Metabromnitrobenzol das Halogen **nicht** gegen ein **negatives** Hydroxylradikal austauschen, so folgt, dass die Halogenatome in diesen Verbindungen **positiv** sind, daher die Formel:

Fig. 7.

Diese Tatsachen führen zu den folgenden elektronischen Formeln für die Chlor-, Brom-, Amido- und Oxynitrobenzole mit den Gruppen entweder in der Ortho- oder der Meta- oder der Parastellung:

$(X = Cl, Br, NO_2$ oder $OH)$.

Fig. 8.

Diese selben Formeln ergeben sich auch aus der Anwendung des Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit auf die Klassifikation von Brown und Gibson, welche Übereinstimmung die Beziehung zwischen der Regel und der elektronischen Formel für das Benzol bestätigt.

Verschiedene isomere Verwandlungen können mit Hilfe des Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit und der in Vorschlag gebrachten elektronischen Formel für das Benzol erklärt werden. Die für die substituierten Stickstoffhalogenverbindungen charakteristischen Umlagerungen, die von Chattaway und Orton untersucht worden sind, sind besonders beachtenswert. Zum Beispiel liefert Acetanilid bei der Behandlung mit unterchloriger Säure Phenylacetylstickstoffchlorid, welches leicht in Parachloracetanilid umgewandelt wird. Dieses gibt bei der Behandlung mit unterchloriger Säure Parachlorphenylacetyl-

stickstoffchlorid, das in 2,4-Dichloracetanilid umgewandelt wird. Wird auf diese Weise fortgefahren, so ist das schliessliche Produkt 2,4,6-Trichloracetanilid, das keiner Umlagerung unterliegt. Diese aufeinanderfolgenden Vorgänge sind im folgenden Schema dargestellt, in dem *R* die Formyl-, Acetyl- oder Benzoylgruppe, *X Cl* oder *Br* repräsentiert:

RNH RNX RNH RNX
X X

RNH RNX RNH RNX
X X X X X X
X X X X

Fig. 9.

Weshalb nimmt das eintretende Halogenatom im Kern ausnahmslos die Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe ein, vorausgesetzt dass diese Stellungen frei sind? Das Anilin als Derivat von $H—NH_2$, das nicht direkt zu $HONH_2$ oxydierbar ist, muss elektronisch durch die Formel $C_6H_5\overset{+\;\;-}{—}NH_2$ dargestellt werden. Von dem Halogenatom in der unterchlorigen (und unterbromigen) Säure ist gezeigt worden, dass es sich positiv verhält. Daher würde seine Wechselwirkung mit einem Anilid zu der folgenden elektronischen Formel für das Phenylacetylstickstoffchlorid führen:

R.N $\overset{-\;\;\;+}{—}$ X
H H
H H
H

Fig. 10.

Bei dem Vorgang der Umwandlung in das weniger labile Isomere kann das sich positiv verhaltende Halogenatom selbstverständlich nur mit einem sich positiv verhaltenden Wasserstoffatom des Kernes den Platz tauschen, d. h. es muss entweder die Para- oder Orthostellung in bezug auf das sich negativ verhaltende NH_2- oder *RNH*-Radikal einnehmen. Wenn die Para- und beide Orthostellungen besetzt sind, wie z. B. im 2,4,6-Tribromacetylstickstoffbromid, so ist die Umlagerung sowohl tatsächlich erfolglos wie theoretisch unmöglich. Diese

und andere ähnliche Erscheinungen, die stillschweigend als Beispiele der „sterischen Hinderung" klassifiziert werden, lassen sich auf ähnliche Weise erklären.

Eine Anwendung der obigen Erklärung auf die analoge Umwandlung von Hydrazobenzol in Benzidin zeigt deutlich, dass diese Umlagerung in zwei Stufen vor sich geht. Die erste ist die Semidinumlagerung, notwendigerweise entweder in Ortho- oder in Parastellung. Dann folgt eine ganz ähnliche Umlagerung des Semidins in sein Isomeres, das Benzidin. Dies erklärt das Auftreten von Ortho- und Parasemidinderivaten in vielen Reaktionsprodukten bei den Benzidinderivaten.

Die in vorliegender Abhandlung entwickelten Begriffe werden jetzt auf die Konstitution von Naphtalin, Anthracen, Pyridin, Chinolin und andern Verbindungen ausgedehnt.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Lauder W. Jones, University of Cincinnati, meinen Dank auszusprechen für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und für viele hilfreiche Anregungen während ihrer Abfassung.

Die Konstitution des Benzols vom Standpunkte des korpuskular-atomistischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit.

II. Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Benzols.

Von

Harry Shipley Fry[1]).

(Chemical Laboratory, University of Cincinnati U. S. A.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 11. 10.)[2])

In einer Erörterung der Vorzüge der verschiedenen Raumformeln des Benzols, sagt Stewart[3]), „dass die gegen die ältern Typen von Raumformeln erhobenen Einwände zeigten, dass jeder Fortschritt auf diesem Zweige des Gegenstandes der von Kekulé gegebenen Weisung folgen muss, als er den Gedanken eines in Schwingung befindlichen Systems als die beste Darstellung des Benzolmoleküls annahm. Die Auffassung gewinnt allgemeine Anerkennung, dass sich das Benzolmolekül in einem Zustand fortwährender Schwingung befindet, und dass die einzige befriedigende Raumformel eine solche sein wird, die alle andern Formeln als Phasen ihrer eigenen Bewegungen darstellt, und die selbst die Möglichkeit neuer, bisher noch nicht erkannter Phasen nahelegen kann. Die hauptsächlichsten Umrisse einer solchen Formel sind von Collie[4]) angegeben worden, und es ist wahrscheinlich, dass jede Raumformel des Benzols, die in Zukunft vorgeschlagen werden wird, in den wesentlichen Punkten mit der seinigen übereinstimmen wird“.

Die vorliegende Abhandlung gibt eine Anwendung des Begriffes der positiven und negativen Wertigkeit (wie er in der vorhergehenden Abhandlung skizziert worden ist) auf die Colliesche Raumformel des Benzols. Es werden dadurch sieben gesonderte Systeme dynamischer

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) In der regelmässigen Sitzung der Cincinnati Section of the American Chemical Society vorgetragen am 19. Oktober 1909.

[3]) Stereochemistry, London. 1907. S. 531.

[4]) Trans. Chem. Soc. 71, 1013 (1897).

Gleichgewichte ermöglicht. Sie verkörpern eine numerische Beziehung zu den Schwingungsfrequenzen jeder der sieben Banden im Ultraviolettspektrum des Benzols.

Collies wohlbekannte Raumformel enthält ein System von sechs Kohlenstoffatomen (Tetraedern) und sechs Wasserstoffatomen. Bewegung in diesem System kann auf zweierlei Weise erfolgen. 1. Bewegung jedes Tetraeders um sein Zentrum. 2. Bewegung jedes Tetraeders um den Schwerpunkt des ganzen Systems. Die ebenen Projektionen der möglich gemachten symmetrischen Konfigurationen werden von Collie folgendermassen dargestellt:

Fig. 1.

So sind Collies Raumformeln mit der Kekuléschen und der zentrischen Formel verknüpft, da beide ineinander verwandelbar sind.

Die Anwendung des Begriffes der positiven und negativen Wertigkeit führt zu fünf Typen von Kohlenstoffatomen, nämlich:

$$\overset{I}{\underset{+}{\overset{+}{{}^{+}C^{+}}}} \qquad \overset{II}{\underset{+}{\overset{+}{{}^{-}C^{+}}}} \qquad \overset{III}{\underset{-}{\overset{+}{{}^{-}C^{+}}}} \qquad \overset{IV}{\underset{-}{\overset{+}{{}^{-}C^{-}}}} \qquad \overset{V}{\underset{-}{\overset{-}{{}^{-}C^{-}}}}$$

und wenn Benzolkerne (zentrische Formel) aus diesen verschiedenen Typen zusammengesetzt werden, so dass jeder Kern aus drei Paaren der kombinierten Typen I und V, II und IV und III und III, symmetrisch angeordnet, besteht, so sind 6 und nur 6 zentrische elektronische Formeln (Elektromere) möglich, wie in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde.

Wenn nun an Stelle der einen zentrischen Phase der Collieschen Raumformel sechs zentrische Elektromere vorhanden sind, so werden in einem vollständigen System dynamischer Gleichgewichte elektronischer Phasen sechsmal soviele Kekulésche und andere Phasen vorhanden sein. Bevor dieses vorgeschlagene System entwickelt wird, wollen wir als Beispiel die ebenen Projektionen derjenigen Elektromeren betrachten, die mit der aus Kohlenstoffatomen der Typen (III und III) bestehenden zentrischen Formel in Zusammenhang stehen.

Fig. 2.

Es ist zu beachten, dass die erste und die zweite Kekulésche Phase zwei verschiedene Typen von Doppelbindungen darstellen. In der erstern hat jede der beiden, eine Doppelbindung ausmachenden Bindungen (Faradaysche Röhren) die gleiche Richtung, da ihre benachbarten Enden von der gleichen Polarität oder dem gleichen Vorzeichen sind. In der zweiten haben die Bindungen entgegengesetzte Richtung, da ihre benachbarten Enden entgegengesetzte Vorzeichen oder entgegengesetzte Polarität besitzen. Daher können diese beiden Arten von Doppelbindungen als „diplex“, bzw. „kontraplex“ bezeichnet werden.

In dem hier angegebenen vollständigen Schema der dynamischen Gleichgewichte der Benzolelektromeren (siehe S. 401) sind die erste und die letzte Phase, die mit der ersten, bzw. der zweiten Kekuléschen Phase in Beziehung stehen, der Kürze halber weggelassen worden. Das zentrische Elektromere A, gewissermassen der Ausgangspunkt des Schemas, besteht aus Kohlenstoffatomen der Typen I und V und verhält sich als Zwischenphase zwischen A' und A''.

Kekulé dachte, dass die Kohlenstoffatome im Benzolmolekül dergestalt schwingen, dass A' die Konstitution des Moleküls in der einen Schwingungsperiode und A'' diejenige in der andern Periode darstellt. Dieser Begriff führt eine Art von struktureller Modifikation ein, die sich sowohl von der gewöhnlichen Isomerie wie von der Tautomerie unterscheidet, und für die Brühl[1]) den Ausdruck Phasotropie vorgeschlagen hat, in dem Sinne, dass „der intakte Benzolkern und die

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **50**, 218 (1894).

Fig. 3.
Schema der dynamischen Gleichgewichte der Elektromeren des Benzols.

analogen Ringsysteme phasotropisch sind." Auf der elektronischen Grundlage können A' und A'' „phasotropische Elektromere" genannt werden, von denen keines sich in das zentrische Elektromere A ver-

wandeln könnte, falls nicht eine Umlagerung der Bindungen oder Faradayschen Röhren stattfände. Eine solche Änderung wird ja zu einem andern Gleichgewichtszustand in dem zentrischen Elektromeren oder der zentrischen Phase führen.

Faraday führte den Ausdruck „dielektrische Polarisation" ein, um den Zustand zu bezeichnen, in dem ein Nichtleiter oder Dielektrikum, wie er sich dasselbe vorstellte, befand, wenn es unter einem Zwang infolge der Wirkung zweier benachbarter Ladungen positiver und negativer Elektrizität, wie z. B. in einem Kondensator, stand. Demgemäss kann von der zentrischen Phase angenommen werden, dass sie einen Zwangszustand oder einen metastabilen Gleichgewichtszustand darstellt, da sich die drei positiven und die drei negativen Ladungen innerhalb des Ringes das Gleichgewicht halten. Daher kann von ihr behauptet werden, sie befinde sich in einem Zustand dielektrischer Polarisation. Die Umlagerung der drei positiven und drei negativen Ladungen des zentrischen Elektromeren in solcher Weise, dass die positiven Ladungen die zuvor von den negativen Ladungen innegehabten Stellungen einnehmen und umgekehrt, bringt nicht nur zu gleicher Zeit einen ähnlichen Zustand dielektrischer Polarisation hervor, sondern auch ein anderes zentrisches Elektromeres. Auf diese Weise unterliegt das zentrische Elektromere A, das aus Kohlenstoffatomen vom Typus I und V besteht, der zentrischen Umlagerung und liefert dabei ein anderes zentrisches Elektromeres B, das aus Kohlenstoffatomen von den Typen II und IV besteht. Es finden sich drei gesonderte zentrische Umlagerungsgleichgewichte oder Übergänge in dem vollständigen Schema, nämlich $A \rightleftarrows B$, $C \rightleftarrows D$, $E \rightleftarrows F$. Man beachte, dass zentrische Umlagerung strukturell unmöglich ist zwischen B und C und zwischen D und E.

In den Collieschen Raumformeln für das Benzol steht die zentrische Phase zwischen zwei, und nur zwei, Kekuléschen oder phasotropischen Phasen. In dem vorgeschlagenen Schema, in dem jede Formel die ebene Projektion einer Raumformel ist, kann ein gegebenes zentrisches Elektromeres die Zwischenphase zwischen zwei, drei oder vier phasotropischen Elektromeren sein. Zum Beispiel ist A die Zwischenphase zwischen A' und A''; B zwischen B', B'' und C'; C zwischen B', B'', C' und C''. Man beachte, dass der Übergang von B nach C durch B', B'' oder C', nicht aber durch C'' bewirkt werden kann; auch der Übergang von D nach E kann durch E', E'' und D'', nicht aber durch D' bewirkt werden. Auf diese Weise kann die gegenseitige Beziehung der 18 Elektromeren, welche das vollständige Schema der Gleichgewichte umfasst, leicht verfolgt werden.

Das so skizzierte Schema zeigt, wenn es in dynamischer Hinsicht betrachtet wird, zwei Arten dynamischer Gleichgewichte, die als primäre und sekundäre phasotropische Gleichgewichte bezeichnet werden sollen. Ein primäres System oder ein primärer Übergang umfasst drei Phasen, nämlich ein zentrisches Elektromeres und irgend zwei von seinen, in direkter Beziehung mit ihm stehenden phasotropischen Elektromeren, wie z. B. der Übergang $A' \rightleftarrows A \rightleftarrows A''$; $B' \rightleftarrows B \rightleftarrows B''$; oder $B' \rightleftarrows C \rightleftarrows C''$. Ein sekundäres System oder ein sekundärer Übergang umfasst vier Phasen, nämlich zwei zentrische Elektromere, die durch zentrische Umlagerung ineinander verwandelbar sind, und je ein phasotropisches Elektromeres von jedem der beiden obigen zentrischen Elektromeren, wie z. B. der Übergang $A' \rightleftarrows A \rightleftarrows B \rightleftarrows B'$; oder $B' \rightleftarrows C \rightleftarrows D \rightleftarrows E''$. 20 primäre Übergänge und 28 sekundäre Übergänge sind in dem Schema verkörpert. Sie werden später tabelliert und erörtert werden (siehe S. 407).

Die Möglichkeit, diese verschiedenen Elektromeren und Systeme dynamischer Gleichgewichte mit den Schwingungsfrequenzen der sieben Banden des Absorptionsspektrums des Benzols in Beziehung zu setzen, ist von Baly und Desch[1]) nahegelegt worden, welche Autoren der Ansicht sind, dass die Banden durch die synchronen Schwingungen des Benzolmoleküls in irgend einer ähnlichen Weise zu erklären seien, wie das Schwingen einer Stimmgabel, wenn sie auf eine Note von bestimmter Höhe anspricht. In Ausdrücken der Elektronensprache sagen Baly und Desch, dass „die Vereinigung zwischen zwei Atomen von dem Übergang eines oder mehrerer Elektronen von dem einen Atom zum andern begleitet ist, wodurch eine oder mehrere Faradaysche Kraftröhren zwischen ihnen hervorgebracht werden, und jede Faradaysche Röhre stellt die einfache Bindung des Chemikers dar. Wenn wir auf irgend eine Weise eine Umlagerung dieser Verknüpfungen oder Faradayschen Röhren verursachen, so ist klar, dass in den Elektronensystemen der betroffenen Atome eine schwingungsartige Störung auftreten muss. Nun haben wir, wie von Hewitt gezeigt worden ist, in der Fluoreszenz tautomerer Substanzen direkte Anzeichen dieser Störungen. Es ist daher nur natürlich, dass das Umgekehrte eintritt, nämlich die Absorption von Licht durch tautomere Substanzen."

Baly und Desch zeigen, dass dieser Vorgang in den aliphatischen Verbindungen die Knüpfung und die Aufspaltung einer Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom involviert, folgendermassen:

[1]) Trans. Chem. Soc. 87, 766 (1905).

$$\begin{array}{ccc} -\overset{*}{C}H-\overset{*}{C}- & \rightleftarrows & -C=C^{*}- \\ H \qquad \| & & H \qquad | \\ \qquad O & & \qquad O^{*} \\ & & \qquad | \\ & & \qquad H \end{array}$$

Die Sterne sind denjenigen Atomen beigefügt, die eine Bindungsänderung erleiden. Indem Baly und Collie[1]) diesen Gedanken auf das Benzol anwenden, unterscheiden sie zwischen den Übergangsphasen, in denen irgend ein Paar von Kohlenstoffatomen oder irgend vier derselben oder alle sechs in Betracht kommen. Die verschiedenen Übergangsphasen werden dabei folgendermassen dargestellt:

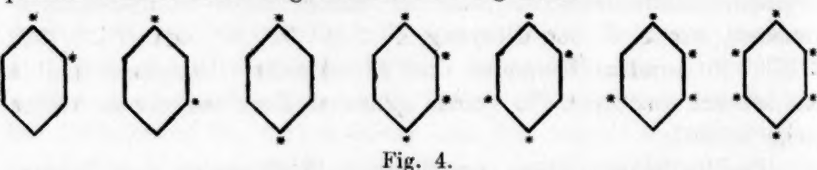


Fig. 4.

Von diesen sieben Formen wird angenommen, dass sie alle möglichen Bedingungen der Knüpfung und des Bruchs der Bindungen, die auftreten können, darstellen, wobei jede für sich der Ursprung einer besondern Absorptionsbande ist.

Diese Hypothese bietet keine Erklärung dafür, wie die sieben Phasen des Benzols zustande kommen können, abgesehen davon, dass sie das Ergebnis irgend einer Form von Atombewegung in den Molekülen sind. Da sie überdies keine der obigen sieben Phasen einer der sieben Banden zuordnen kann, so ist sie nicht imstande, eine mögliche numerische Beziehung zwischen den verschiedenen Phasen und den Schwingungsfrequenzen der sieben Banden anzugeben. Eine Hypothese, die diesen Mängeln abhelfen soll, wird in den folgenden Abschnitten dargelegt.

Geht man von der Annahme von Baly und Desch aus, dass eine Absorptionsbande das Ergebnis von koexistierenden, in dynamischen Gleichgewichten stehenden ketonischen und enolischen Formen ist, so erheben sich drei Fragen:

1. Welches ist die Bedeutung des Keto-Enolzustandes des dynamischen Gleichgewichts vom Standpunkt der elektronischen Formeln von Keto-Enolverbindungen?

2. Ist diese Bedeutung sowohl den Keto-Enolsystemen der dynamischen Gleichgewichte, wie auch den primären und sekundären Systemen phasotropischer Gleichgewichte der Benzolelektromeren gemeinsam?

[1]) Trans. Chem. Soc. **87**, 1332 (1905).

3. Wie sind die Systeme phasotropischer Gleichgewichte in Beziehung zu setzen: a. mit der Existenz von sieben Banden im Absorptionsspektrum des Benzols und b. mit den Schwingungsfrequenzen jeder der sieben Banden?

Die elektronischen Formeln der Keto-Enolverbindungen werden folgendermassen bestimmt. Angenommen, dass das Wasserstoffatom positiv einwertig, und das Sauerstoffatom negativ zweiwertig sei, so werden die Formeln von Methan, Methylalkohol, Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxyd:

$$\begin{array}{c} H \\ |^{+} \\ |_{-} \\ H\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\underset{-\;\,+}{\text{—}}H; \\ |^{-} \\ |_{+} \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} H \\ |^{+} \\ |_{-} \\ H\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\underset{+\;\,-}{\text{—}}O\underset{-\;\,+}{\text{—}}H; \\ |^{-} \\ |_{+} \\ H \end{array} \quad \begin{array}{c} H \\ |^{+} \\ |_{-} \\ H\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\overset{+\;\,-}{\underset{+\;\,-}{=}}O; \end{array} \quad \begin{array}{c} H \\ |^{+} \\ |_{-} \\ O \\ |^{-} \\ |_{+} \\ H\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\overset{+\;\,-}{\underset{+\;\,-}{=}}O; \end{array}$$

$$O\overset{-\;\,+}{\underset{-\;\,+}{=}}C\overset{+\;\,-}{\underset{+\;\,-}{=}}O.$$

Diese Formeln geben der Reihenfolge nach die früher angeführten fünf Typen von Kohlenstoffatomen wieder. (Es sei beiläufig bemerkt, dass diese fünf Typen von Kohlenstoffatomen der Reihenfolge nach relative Oxydationsgrade darstellen.) Formaldehyd zeigt eine allgemeine elektronische Formel für ein Keton, nämlich:

$$\begin{array}{c} R\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\overset{-\;\,+}{\text{—}}R \\ {}^{+}\|^{+} \\ {}_{-}\|_{-} \\ O \end{array} \quad \text{oder:} \quad \begin{array}{c} H \\ R\text{—}C\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\overset{-\;\,+}{\text{—}}R, \\ |^{-} \quad {}^{+}\|^{+} \\ |_{+} \quad {}_{-}\|_{-} \\ H \qquad O \end{array}$$

und hiernach kann das reversible Keto-Enolgleichgewicht folgendermassen dargestellt werden:

$$\begin{array}{c} H \\ \text{—}C\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\text{—} \\ |^{-} \quad {}^{+}\|^{+} \\ |_{+} \quad {}_{-}\|_{-} \\ H \qquad O \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} H \\ \text{—}C\overset{+\;\,-}{\text{—}}C\text{—} + \overset{+}{H} \\ |^{-}\;{+}/\;|^{+} \\ |_{-} \\ O \\ |^{-} \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} H \\ \text{—}C\overset{+\;\,-}{\underset{-\;\,+}{=}}C\text{—} \\ |^{+} \\ |_{-} \\ O \\ |^{-} \\ |_{+} \\ H \end{array}$$

Besonders zu beachten ist, dass die Umlagerung der Faradayschen Röhren eine Änderung in der Natur oder dem Typus der Doppelbindungen, die sich in der Keto- und der Enolform vorfinden, in sich

schliesst. Die erstere zeigt eine diplexe Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom, die letztere eine kontraplexe Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Daher löst sich die elektronische Bedeutung des Keto-Enolübergangs in einen dynamischen Gleichgewichtszustand auf, der den Übergang von diplexen in kontraplexe Doppelbindungen und die umgekehrte Umwandlung involviert. Dynamische Gleichgewichtssysteme, die Änderungen von diplexen in kontraplexe Doppelbindungen und die entgegengesetzten Änderungen einschliessen, werden „kontraplex-diplexe Übergänge" genannt werden. Hierdurch ist die erste Frage erledigt.

Des weitern beschränkt die hier vorgeschlagene Hypothese kontraplex-diplexe Übergänge nicht auf Keto-Enolverbindungen, sondern sie nimmt ferner an, dass kontraplex-diplexe Übergänge in allen beliebigen Typen von Verbindungen die strukturelle und elektronische Erklärung nicht nur der Absorptionsbanden, sondern auch der Farbe geben. Das Auftreten dieser Übergänge unter den primären und sekundären Systemen phasotropischer Gleichgewichte der Benzolelektromeren ist hervorgehoben worden. Sie müssen die Grundlage der Erklärung des Absorptionsspektrums des Benzols liefern. Nun folgt die Erörterung der dritten Frage.

Da sich im Benzolspektrum sieben Absorptionsbanden vorfinden, und da angenommen worden ist, dass der Übergang von kontraplexen in diplexe Bindungen und in umgekehrter Richtung die elektronische Erklärung einer Absorptionsbande abgibt, so müssen sieben derartige gesonderte Systeme in dem vollständigen Schema phasotropischer Gleichgewichte enthalten sein. Eine tabellarische Übersicht (siehe S. 407) aller möglichen primären und sekundären Systeme phasotropischer Gleichgewichte zeigt 20 von den erstern und 28 von den letztern. Diejenigen Elektromeren, die diplexe Bindungen enthalten, sind A', A'', C'', D', F' und F'', während diejenigen, die kontraplexe Bindungen enthalten, B', B'', C', D'', E' und E'' sind. Diejenigen Gleichgewichte, sowohl primärer wie sekundärer Art, die Übergänge von einem Elektromeren mit diplexen zu einem solchen mit kontraplexen Bindungen enthalten, oder umgekehrt, sind durch Sternchen bezeichnet.

Da sechs zentrische Elektromere in dem vollständigen Schema der Gleichgewichte vorkommen, so gibt es sechs Klassen primärer Übergänge, von denen jede Klasse eine zentrische Phase in sich schliesst. Nur sechs von den 20 primären Übergängen sind mit einem Sternchen versehen, nämlich die mit 8 bis 13 (inklusive) bezeichneten. Diese sind ihrerseits folgendermassen in vier Sondergruppen eingeteilt:

Primäre Systeme phasotropischer Gleichgewichte

Nr.	System	Gruppe
1	$A' - A - A''$	
2	$B' - B - B''$	
3	$B' - B - C'$	
4	$B' - B - C'$	
5	$B' - C - B''$	
6	$B' - C - C'$	
7	$B'' - C - C'$	
8	$B' - C - C''$ *	α
9	$B'' - C - C''$ *	α
10	$C' - C - C''$ *	β
11	$D' - D - D''$ *	γ
12	$D' - D - E'$ *	δ
13	$D' - D - E''$ *	δ
14	$D'' - D - E'$	
15	$D'' - D - E''$	
16	$E' - D - E''$	
17	$E' - E - E''$	
18	$E' - E - D''$	
19	$E'' - E - D''$	
20	$F' - F - F''$	

Sekundäre Systeme phasotropischer Gleichgewichte

Nr.	System	Gruppe
1	$A' - A - B - B'$ *	I
2	$A' - A - B - B''$ *	I
3	$A'' - A - B - B'$ *	I
4	$A'' - A - B - B''$ *	I
5	$A' - A - B - C'$ *	II
6	$A'' - A - B - C'$ *	II
7	$B' - C - D - D'$ *	III
8	$B'' - C - D - D'$ *	III
9	$B' - C - D - D''$	
10	$B'' - C - D - D''$	
11	$B' - C - D - E'$	
12	$B' - C - D - E''$	
13	$B'' - C - D - E'$	
14	$B'' - C - D - E''$	
15	$C' - C - D - D'$ *	IV
16	$C' - C - D - D''$	IV
17	$C'' - C - D - D'$	IV
18	$C'' - C - D - D''$ *	IV
19	$C' - C - D - E'$	
20	$C' - C - D - E'$	
21	$C'' - C - D - E'$ *	V
22	$C'' - C - D - E''$ *	V
23	$D'' - E - F - F'$ *	VI
24	$D' - E - F - F''$ *	VI
25	$E' - E - F - F'$ *	VII
26	$E - E - F - F''$ *	VII
27	$E'' - E - F - F'$ *	VII
28	$E'' - E - F - F''$ *	VII

Gruppe	(α)	2 Übergänge,	numeriert	8 und 9
„	(β)	1 Übergang,	„	10
„	(γ)	1 „	„	11
„	(δ)	2 Übergänge,	„	12 und 13

Da das vollständige Schema drei zentrische Umlagerungen $A \rightleftarrows B$, $C \rightleftarrows D$, $E \rightleftarrows F$ enthält, so bestehen drei Klassen von sekundären Übergängen, nämlich die mit den Zahlen 1 bis inklusive 6, 7 bis inklusive 22 und 23 bis inklusive 28 bezeichneten. 18 der 28 sekundären Übergänge sind durch Sterne hervorgehoben und zerfallen ihrer Natur nach in sieben besondere Gruppen. wie folgt:

Gruppe	I	4 Übergänge,	numeriert	1 bis 4 inklusive
„	II	2 „	„	5 und 6
„	III	2 „	„	7 „ 8

Gruppe	IV	2 Übergänge,	numeriert	15 und 18	
„	V	2 „	„	21 „ 22	
„	VI	2 „	„	23 „ 24	
„	VII	4 „	„	25 bis 28	inklusive.

(Eine achte Gruppe, die Übergänge 11 bis inklusive 14, enthält keine kontraplex-diplexen Gleichgewichte und kommt daher für die Entwicklung vorliegender Hypothese nicht in Betracht.)

Die Existenz von sieben gesonderten Gruppen sekundärer kontraplex-diplexer Gleichgewichtssysteme liefert die Grundlage dafür, die Beziehung mit den sieben Absorptionsbanden des Benzols aufzustellen. Die Schwingungsfrequenzen der Köpfe dieser Banden sind nach den Bestimmungen von Baly und Collie[1]) die folgenden:

Bande	Schwingungsfrequenz
Eins	3725
Zwei	3765
Drei	3830
Vier	3915
Fünf	4025
Sechs	4110
Sieben	4200

Bei dem Versuch, die sieben Gruppen sekundärer kontraplex-diplexer Gleichgewichte mit den obigen Schwingungsfrequenzen in Beziehung zu setzen, sei die Annahme gemacht, dass die Zahl der Übergänge in jeder der sieben Gruppen sukzessiv und kollektiv die Hervorbringung der sieben Banden verursacht. Naturgemäss kann angenommen werden, dass zwei die geringste Zahl sekundärer Übergänge, die in einer Gruppe enthalten sind, die Erzeugung der Bande niedrigster Frequenz verursachen, nämlich der Bande Eins, 3725. Da anderseits im vollständigen System 24 Übergänge enthalten sind, so kann gleichfalls angenommen werden, dass alle diese an der Hervorbringung der Bande Sieben von der höchsten Frequenz, 4200, beteiligt sind. Mit andern Worten: Die Schwingungen von zwei sekundären kontraplex-diplexen Übergängen sind synchron mit Lichtwellen von der Frequenz 3725, während die Schwingungen von 24 (d. h. von 18 sekundären plus 6 primären) kontraplex-diplexen Übergängen synchron mit Lichtwellen von der Frequenz 4200 sind.

Diese Annahmen hinsichtlich des Ursprungs der Banden Eins und Sieben sind wertlos, solange uns nicht ein Mittel zu Gebote steht, die Zahl der Übergänge festzustellen, welche an der Erzeugung jeder der übrigen fünf Banden beteiligt sind. Ferner müssen die Zahlen ganze

[1]) Trans. Chem. Soc. 87, 1336 (1905).

Zahlen sein, da die vorliegende Hypothese verlangt, dass sie die Summe der Übergänge in den sekundären Gruppen I bis inklusive VII und den primären Gruppen α, β, γ und δ sein sollen. Mit andern Worten: es muss gezeigt werden, dass eine lineare Klasse von Funktionen existiert, welche eine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen jeder der sieben Banden und einer ganzen Zahl kontraplex-diplexer Übergänge in sich schliesst. Die Möglichkeit, dass die Frequenzen der Absorptionsbanden Funktionen einer Reihe von ganzen Zahlen ist, wird durch die Entdeckung von Balmer[1]) nahegelegt, dass die Wellenlängen der Linien im Wasserstoffspektrum Funktionen aufeinanderfolgender ganzer Zahlen sind. Seine Formel:

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - 4} \cdot 10^{-6},$$

worin $h = 3646{\cdot}13$ ist, und dem m die Werte 3, 4, 5, 6... usw. gegeben werden, ist nur eine von mehrern, die die Existenz ähnlicher Reihen in den Linienspektren verschiedener Elemente zeigen.

Eine ähnliche Beziehung tritt zutage, falls die Schwingungsfrequenz 3725 (Bande Eins), die zwei Übergänge umfasst, und die Frequenz 4200 (Bande Sieben), die 24 Übergänge einschliesst, als zwei Punkte in einem System rechtwinkliger Koordinaten dienen, nämlich (3725, 2) und (4200, 24). Die Gleichung einer geraden Linie, die durch diese beiden Punkte geht, lautet $y = 21{\cdot}5909\,x + 3681{\cdot}818$, worin ($y$) die Schwingungsfrequenz einer gegebenen Bande und (x) die Zahl der kontraplex-diplexen Übergänge ist, die den Ursprung der gegebenen Bande bilden. Nimmt man einerseits an, dass die durch experimentelle Beobachtung bestimmten Frequenzen (y) absolut richtig sind, so können die entsprechenden Zahlen der daran beteiligten Übergänge (x) berechnet werden. Wendet man anderseits als Werte von (x) diejenigen ganzen Zahlen an, denen die vorher berechneten x-Werte am nächsten kommen, so können wiederum die entsprechenden Werte von y ermittelt werden. Auf diese Weise lassen sich theoretische und tatsächliche Werte miteinander vergleichen. In Tabelle 1 enthält Kolonne A die Werte für x, Kolonne B die Reihe ganzer Zahlen, denen die berechneten Werte von Kolonne A am nächsten kommen, Kolonne C die Differenzen zwischen den Werten in den Kolonnen A und B, Kolonne D die Schwingungsfrequenzen, wie sie von Baly und Collie experimentall bestimmt worden sind, Kolonne E die berechneten Frequenzen (y), welche den in Kolonne B angenommenen ganzzahligen

[1]) Wied. Ann. 25, 80 (1885).

Werten von x entsprechen, Kolonne F die Differenzen zwischen den Werten in Kolonne D und E.

Tabelle 1.

$(y = 21{\cdot}5909\,x + 3681{\cdot}818)$.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
2·000	2	0·000	3725	3725·000	0·000
3·853	4	— 0·147	3765	3768·181	— 3·181
6·863	7	— 0·137	3830	3832·954	— 2·954
10·800	11	— 0·200	3915	3919·318	— 4·318
15·895	16	— 0·105	4025	4027·272	— 2·272
19·832	20	— 0·168	4110	4113·636	— 3·636
24·000	24	0·000	4200	4200·000	0·000

Die Werte in Kolonne A kommen den ganzen Zahlen in B sehr nahe, was durch die Kolonne der Differenzen C angezeigt wird. Dies spricht zugunsten der Annahme, dass die Schwingungsfrequenzen Funktionen von ganzen Zahlen sind. Ferner nähern sich die auf Grund dieser Annahme berechneten Frequenzen in Kolonne D den tatsächlichen Frequenzen in Kolonne E, wie dies die Kolonne der Differenzen F zeigt. Letztere liegen praktisch innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Beobachtung.

Die berechneten Werte von Tabelle 1 beruhen auf der Annahme, dass die Frequenzen der Banden Eins und Sieben absolut richtig sind, während die Frequenzen der dazwischenliegenden Banden bei der Ermittlung der Gleichung der Linie, welche die Frequenzen und die Zahl der kontraplex-diplexen Übergänge miteinander in Beziehung setzt, nicht in Betracht gezogen wurden. Numerische Ergebnisse von grösserer Bedeutung ergeben sich aus einer andern Gleichung, nämlich:

$$y = 21{\cdot}60628\,x + 3769{\cdot}296,$$

die sich durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die in den Kolonnen A und D der Tabelle 2 enthaltenen ganzen Zahlen (x) und tatsächlich beobachteten Schwingungsfrequenzen ableiten lässt.

Tabelle 2.

$(y = 21{\cdot}60628\,x + 3769{\cdot}296)$.

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
2	2·115	+ 0·115	3725	3722·509	+ 2·491
4	3·966	— 0·034	3765	3765·721	— 0·721
7	6·975	— 0·025	3830	3830·540	— 0·540
11	10·909	— 0·091	3915	3916·965	— 1·965
16	16·0001	+ 0·0001	4025	4024·996	+ 0·004
20	19·934	— 0·066	4110	4111·421	— 1·421
24	24·099	+ 0·099	4200	4197·847	+ 2·153

Die Abweichungen, Kolonne C, der berechneten Zahlen, Kolonne B, von den angenommenen ganzen Zahlen, Kolonne A, sind so gering,

dass die Annahme, die Schwingungsfrequenzen der sieben Banden, Kolonne *D*, seien Funktionen der entsprechenden ganzen Zahlen, Kolonne *A*, welche die Zahlen der dabei in Frage kommenden kontraplex-diplexen Übergänge bedeuten, vollkommen gerechtfertigt wird. Diese Hypothese wird des weitern dadurch gestützt, dass die Abweichungen, Kolonne *F*, von den experimentell bestimmten Werten, Kolonne *D*, gut innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Beobachtung liegen. Der wahrscheinliche Fehler in den Werten der Schwingungsfrequenzen, wie sie sich nach der Formel von Peter berechnen, beträgt nur 1·328.

Eine weitere Frage harrt noch der Erörterung, nämlich die nach der Möglichkeit, jede der sieben Absorptionsbanden mit ihrer richtigen Quelle in Beziehung zu setzen. Es ist angenommen worden, dass die Schwingungen von zwei sekundären kontraplex-diplexen Übergängen synchron mit Lichtwellen von der Frequenz 3725 (Bande Eins) sind, während die Schwingungen von 24, d. i. von den 18 sekundären und den sechs primären kontraplex-diplexen Übergängen, synchron mit Lichtwellen von der Frequenz 4200 (Bande Sieben) sind. Die zwischenliegenden ganzen Zahlen 4, 7, 11, 16 und 20 stellen die Zahlen der Übergänge dar, welche in ähnlicher Weise an der Erzeugung der Banden Zwei, bzw. Drei, Vier, Fünf und Sechs beteiligt sind. Von den sieben gesonderten Gruppen sekundärer phasotropischer Gleichgewichte steht eine und nur eine Gruppe von Übergängen mit Bande Eins in Beziehung. Diese beiden Übergänge von einer Gruppe plus zwei Übergänge von einer andern der sieben Gruppen, gibt vier, die mit Bande Zwei in Beziehung stehen. Diese vier, wiederum vermehrt um drei andere Übergänge, geben sieben, die mit Bande Drei in Beziehung stehen. Auf diese Weise kann die ganze Reihe von ganzen Zahlen 2, 4, 7, 11, 16, 20, 24 aufgebaut werden, aber jeder Zuwachs in der Reihe darf den Zusatz der Übergänge einer und nur einer einzigen der sieben Gruppen sekundärer kontraplex-diplexer Gleichgewichte umfassen, während eine oder mehrere der primären Gruppen zugefügt werden können oder nicht. Diese Bedingung führt dazu, dass die sieben Gruppen sekundärer phasotropischer Gleichgewichte mit den sieben Banden in einer konsequenten und symmetrischen Weise in Beziehung gesetzt werden.

Das folgende Schema verkörpert eine solche Anordnung der verschiedenen Gruppen von Übergängen und muss im Zusammenhang mit den Tabellen der primären und sekundären phasotropischen Gleichgewichte und dem vollständigen Schema der Elektromeren des Benzols im dynamischen Gleichgewicht betrachtet werden. Die Gruppen sekun-

därer Gleichgewichte sind durch die römischen Zahlen *I* bis *VII* bezeichnet, die primären Gleichgewichte durch die Buchstaben $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, während die Suffixe die Zahlen der in der angegebenen Gruppe vorkommenden Übergänge sind. So z. B. bedeutet (IV_2) die beiden sekundären kontraplex-diplexen Übergänge, nämlich $C' \rightleftarrows C \rightleftarrows D \rightleftarrows D'$ und $C'' \rightleftarrows C \rightleftarrows D \rightleftarrows D''$ von Gruppe *IV*; (β_1) bedeutet einen primären kontraplex-diplexen Übergang, nämlich $C' \rightleftarrows C \rightleftarrows C''$ von Gruppe β. Das symmetrisch entwickelte Schema, das jede der sieben Banden mit ihrer möglichen Quelle in Beziehung setzt, ist das folgende:

Bande		Zahl der beteiligten Übergänge
Eins	IV_2	2
Zwei	$IV_2 + (III_2$ oder $V_2)$	4
Drei	$IV_2 + III_2 + V_2 + (\beta_1$ oder $\gamma_1)$	7
Vier	$IV_2 + III_2 + V_2 + (\beta_1$ oder $\gamma_1) + (II_2$ oder $VI_2) + (\alpha_2$ oder $\delta_2)$	11
Fünf	$IV_2 + III_2 + V_2 + \beta_1 + \gamma_1 + II_2 + VI_2 + \alpha_2 + \delta_2$	16
Sechs	$IV_2 + III_2 + V_2 + \beta_1 + \gamma_1 + II_2 + VI_2 + \alpha_2 + \delta_2 + (I_4$ oder $VII_4)$	20
Sieben	$IV_2 + III_2 + V_2 + \beta_1 + \gamma_1 + II_2 + VI_2 + \alpha_2 + \delta_2 + I_4 + VII_4$	24

Man beachte, dass die Übergänge von Gruppe *IV*, die zentrischen Elektromeren *C* und *D* enthalten, welche gewissermassen das Herz des ganzen Systems dynamischer Gleichgewichte der Benzolelektromeren darstellen. Demgemäss werden die übrigen Gruppen von Übergängen sukzessive und kollektiv eingeschlossen, so dass sie in einer natürlichen Folge die Reihe von sieben ganzen Zahlen hervorbringen, welche Funktionen der Schwingungsfrequenzen der sieben Banden sind, und die die Zahl der einzeln angegebenen kontraplex-diplexen Übergänge, die an der Hervorbringung jeder der Banden beteiligt sind, darstellen.

Die Begriffe der positiven und negativen Wertigkeit, wie sie hier entwickelt worden sind, sind auf die dynamischen Formeln und die Absorptionsspektra von Naphtalin und andern Verbindungen ausgedehnt worden, mit dem gleichförmigen Ergebnis, dass die Schwingungsfrequenzen ihrer Absorptionsbanden Funktionen der Anzahl kontraplex-diplexer Übergänge sind, die von den Systemen der dynamischen Gleichgewichte ihrer Elektromeren umfasst werden. Die weitere Diskussion dieses Gegenstandes ist einer spätern Abhandlung vorbehalten.

Zum Schluss möchte ich Professor Lauder W. Jones von der University of Cincinnati für das dieser Arbeit entgegengesetzte Interesse meinen aufrichtigen Dank aussprechen, auch bin ich Herrn Earl F. Farnau, Cornell University, für viele Berechnungen, die die Methode der kleinsten Quadrate erforderten, zu Dank verpflichtet.

Eine Hypothese über den Mechanismus der photosynthetischen Energieübertragung.

Von

M. Tswett.

(Eingegangen am 23. 1. 11.)

Im folgenden will ich einige theoretische Ergebnisse meiner im vorigen Jahre veröffentlichten monographischen Bearbeitung der Chromophylle[1]) kurz entwickeln.

Die optische Beteiligung des Chlorophylls (und der andern Chromophylle) an der photosynthetischen Kohlensäureduktion ist, hauptsächlich auf Grund der klassischen Engelmannschen Untersuchungen, als feststehende Tatsache zu betrachten. Die Art aber, in welcher die Pigmente die aufgenommene Lichtenergie dem Chromatophorenplasma für seine synthetische Arbeit dienstlich machen, bleibt völlig unerklärt. Man begnügt sich gewöhnlich mit der Annahme, die Chromophyllfarbstoffe wirkten als optische Sensibilisatoren. Mit Recht haben sich in neuerer Zeit mehrere Forscher [Molisch[2]), Jost[3]) u. a.] gegen den Missbrauch dieses Vergleichs gewendet, von welchem übrigens betont werden muss, dass er nichts erklärt, weil der Mechanismus der optischen Sensibilisation selbst unerklärt bleibt und verschiedenerweise aufgefasst wird[4]).

Eine Erklärung liegt auch nicht in der „photodynamischen Wirkung" einiger Chlorophyllfarbstoffe vor[5]). Gegen die thermochemische Auffassung J. Fischers[6]) ist, meiner Meinung nach, nichts Prinzipielles einzuwenden, es fehlt ihr aber eine tatsächliche Begründung. Sie ist

[1]) Die Chromophylle im Pflanzen- und Tierreiche. 1910. VI + 380 S. mit 5 Taf. (Russisch). Warschau (bei Karbassnikoff).

[2]) Wiss. Ergebnisse d. Bot. Kongr. in Wien 1905. S. 179.

[3]) Vorles. über Pflanzenphysiologie. II. Aufl. S. 151.

[4]) Vgl. z. B. die Hypothese Starks (Physik. Zeitschr. **8**, 81, 248 (1907), nach welcher die sensibilisierenden Farbstoffe ultraviolette, durch Silbersalze absorbierbare Fluoreszenzstrahlen emittieren. Siehe auch Kaysers Handb. d. Spektroskopie **4**, 1078 (1907). Eine Emission von ultravioletten Strahlen seitens des Chlorophylls wird übrigens von Stoklasa und Sdobnicky (Chem. Zeit. 1910, S. 107) und, impliciter, von Gibson (Ann. of. Botany **22**, 117 (1908) postuliert.

[5]) Hausmann, Bioch. Zeitschr. **16**, 294 (1909); Pringsh Jahrb. **46**, 599 (1909).

[6]) Z. f. Elektroch. **12**, 654 (1906).

auch zu wenig explizit, wie übrigens die meisten thermodynamischen Theorien, welche wohl die causae formales, nicht aber die causae efficientes angeben. In unserer Zeit der Triumphe der Elektronik ruht aber der Verstand des Forschers nur in molekular-kinetischen Erklärungen auf.

Es möge nun hier dem Leser, als Arbeitshypothese, eine Auffassung der physikalischen Chromophyllfunktion erörtert werden, dessen Prinzip ich schon vor 15 Jahren formuliert habe[1]), und die durch neuere experimentelle Arbeiten einige Stützen erhalten hat.

Zuerst muss ich das Fazit der zahlreichen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kohlensäurereduktion von der Amplitude und Wellenlänge der Lichtstrahlen ziehen. Bekanntlich hat Lommel in den siebziger Jahren das Postulat aufgestellt, die Arbeit jedes Lichtstrahles im lebenden Blatte sei proportional seinem Wärmeinhalte und dem Grade seiner Absorption durch das Chlorophyll, in andern Worten proportional der Energie-(Wärme-)menge, welche vom durchstrahlten Farbstoffe zurückgehalten wird. Eine ganze Reihe von Forschern bemühte sich, nun diesen Satz experimentell zu prüfen (N. Müller, Pfeffer, Timiriazef, Engelmann, Reinke, Kohl, Andreas Richter, Kniep und Minder). Unterwirft man die entsprechende, zum Teil widerspruchsvolle Literatur einer eingehenden kritischen Bearbeitung, so wird man wohl zu folgendem Resultate gelangen[2]).

Der Satz Lommels bleibt ein Postulat. Seine Richtigkeit, durch die Tatsachen nicht widerlegt, ist aber durch dieselben auch nicht bewiesen und kann übrigens, wegen experimentellen Hindernissen, kaum je streng bewiesen werden. Nichtsdestoweniger bleibt dieselbe wahrscheinlich, insbesondere wenn wir den Satz nicht bezüglich des gesamten Chromophyllapparats, sondern bezüglich einiger Teilfarbstoffe formulieren, indem wir z. B. sagen: Die Arbeit eines Lichtstrahles ist proportional der Energiemenge, welche derselbe beim Durchstrahlen eines Chloroplasten den Chlorophyllinen α und β überlässt[3]), wobei die Absorption der Xanthophylline (Karotin, Xanthophylle α, α', β) photochemisch wirkungslos bleibt. Es muss aber sogleich betont werden, dass die Gültigkeit des Lommelschen Satzes nur in Fällen angenommen werden kann, wenn die optimalen Bedingungen der Assimilation ver-

[1]) Recherches de physiologie cellulaire [Arch. des Sc. phys. et nat. de Genève [4] **2**, 195 (1896)].

[2]) Siehe mein Chromophyllbuch, S. 351—360. Eine Abhandlung in deutscher Sprache wird im Laufe des Jahres erscheinen.

[3]) Vgl. Tswett, Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 384 (1906); **25**, 388 (1907).

wirklicht werden, wohl also in Versuchen mit CO_2-reicher Luft, nicht aber in allen natürlichen Verhältnissen. Im letztern Falle, was wenigstens die Landpflanzen bei starker Beleuchtung betrifft, wird die mangelnde Konzentration der CO_2 in der Atmosphäre zu einem limiting Factor im Sinne Blackmans[1]), und es ist sehr wahrscheinlich, dass bei direkter Besonnung alle am stärksten durch die Chlorophylline α und β absorbierten Strahlen, die violetten, blauen, roten und orangenen, den gleichen Assimilationseffekt hervorrufen, ohne Rücksicht auf die Unterschiede ihrer Absorption und ihres Energieinhaltes[2]).

Es könnte allerdings scheinen, dass eine andere Schlussfolgerung aus Timiriazefs[3]) hübschem Versuch zu ziehen sei, in welchem in einem intensiven, prismatischen, auf die Oberfläche eines an der Pflanze anhängenden Hydrangea-Blattes entworfenen Spektrum die Assimilationstätigkeit der verschiedenen Strahlen durch Stärkebildung markiert wurde. Stärkebildung trat fast ausschliesslich im Bereiche des ersten Absorptionsbandes des Chlorophylls ein, begann scharf bei $\lambda\,695\mu\mu$, stufte sich vor $\lambda\,656$ nach rechts allmählich ab und wurde undeutlich zwischen D und E Fraunhofers[4]). Es muss aber bemerkt werden, dass 1. die Stärkebildung keine sichere Messung der Photosynthese erlaubt, 2. das Spektrum kein normales war, 3. der grösste Teil der Blattfläche blieb im Dunkeln, was einen erhöhten partiären CO_2-Druck in den Interzellularen des belichteten Teils hervorrufen musste. Endlich müsste die Temperatur der Chloroplasten in der Gegend der roten Strahlen höher als in andern Teilen sein.

Wir geben also unter erwähnten Bedingungen die Gültigkeit des

---

[1]) F. Blackman und Mathaei, Proceed. of the Roy. Soc. **76**, 402 (1905).

[2]) Es ist sogar theoretisch möglich, dass bei einer gewissen Kombination der Beleuchtungsintensität und des CO_2-Mangels die wirksamsten Strahlen gerade die minder absorbierbaren, d. h. die tiefer eindringenden wären (Engelmann, Bull. d. l. Soc. belge de microscopie 1887, 127) und die „sekundäre Assimilationskurve" Pfeffers bedingen würden. Dieser vom ökologischen Standpunkte höchst unwahrscheinliche Fall dürfte aber kaum in der Natur verwirklicht sein. Jedenfalls ist die Angabe des Assimilationsmaximums in den gelben Strahlen anders zu erklären, weil die betreffenden Forscher beim CO_2-Überschuss experimentierten.

[3]) Compt. rend. **110**, 1346 (1890); Proc. Roy. Soc. **72**, 424 (1903).

[4]) Dass in Timiriazefs Amylogramm (loc. cit., S. 434) das zweite und das dritte Absorptionsband des Chlorophylls nicht markiert wurden, erkläre ich dadurch, dass wegen diffuser Reflexion im Blattgewebe das ins Innere eindringende Spektrum unmöglich rein bleiben konnte. Übrigens unterscheidet mein Auge in der ersten Zeichnung der Fig. 5 die Spuren eines Bandes zwischen C und D.

Aus der Zeichnung 7 ist die fast gleiche amylogenetische Wirksamkeit der beiden Spektrumhälften ersichtlich.

Lommelschen Satzes zu, mit der Restriktion, derselbe sei nur auf einige, sozusagen aktive Komponenten der Chromophylle anzuwenden. Auf Grund der von Engelmann[1]) bestimmten Assimilationskurven für einige typische Chromophylle, sowie der Resultate meiner vergleichenden analytischen Chromophylluntersuchungen, können wir folgende Pigmente als aktiv bezeichnen:

1. Im Chlorophyll: das Chlorophyllin α (erstes Assimilationsmaximum vor der Linie B) und das Chlorophyllin β (Assimilationsmaximum bei F).

2. In den Chromophyllen der Cyanophyceen: Chlorophyllin α und die wasserlöslichen Farbstoffe (Assimilationsmaximum zwischen C und D).

3. In den Chromophyllen der Rhodophyceen: Chlorophyllin α und wasserlösliche Farbstoffe (Maximum bei D).

4. Im Chromophyll der Phaeophyceen und Diatomeen: Chlorophyllin α, Chlorophyllin γ (nach Analogie) und wahrscheinlich Fucoxanthin (Maximum zwischen E und b[2]).

Alle obengenannten Farbstoffe (Fucoxanthin ausgeschlossen) besitzen bekanntlich rote, orangene oder gelbe Fluoreszenz. Das Fucoxanthin aber, dass ich vor einigen Jahren im Kieler Institut zum zweiten Male (nach Stokes und Sorby) entdeckte, wurde damals auf sein Fluoreszenzvermögen nicht geprüft, ist jedenfalls in die Gruppe der fluoreszenzlosen Xanthophylline (Karotin, Xanthophylle) nicht einzureihen, denn es besitzt gleich wie die Chlorophylline die Fähigkeit, durch Alkalien leicht verändert zu werden.

Was nun das Karotin und die andern Xanthophylline betrifft, so ist ihre direkte optische Teilnahme an der Photosynthese durch nichts angezeigt. Die entgegengesetzte Meinung Kohls[3]) und Josopaits[4]) ruht auf willkürlicher und irriger Annahme, dass die gelben Chromatophoren der etiolierten und panaschierten Blätter (welche angeblich unter Belichtung O_2 ausscheiden), nur Xanthophyllfarbstoffe enthalten[5]).

Wie gesagt, sind wahrscheinlich alle in der Photosynthese direkt

---

[1]) Bot. Zeit. **42**, 81 (1884).

[2]) Dieser Bezirk ist im Spektrum der lebenden Algen stark verdunkelt, wird aber durch Hitze, Alkohol oder Äther momentan aufgehellt, was sich durch Veränderung des Molekularzustandes des Fucoxanthins erklärt. (Tswett, Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 235 (1906).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 361 (1897); **24**, 222 (1906).

[4]) Inaugural-Dissertation, Basel 1900.

[5]) Übrigens sucht Kohl seine Lehre auch mit der photosynthetischen Wirksamkeit der blauen Strahlen zu stützen, welche gemäss seiner schon mehrmals widerlegten Meinung durch das „Chlorophyll" (Chlorophylline α und β) nicht absorbiert werden sollen.

beteiligten Pigmente fluoreszenzfähig. Fluoreszenten sind aber, gemäss den neuern Anschauungen[1]), Körper, welche unter Einwirkung des Lichtes (oder anderer Erreger) eine eigentümliche, mit Energieaufnahme verbundene, umkehrbare Veränderung erleiden, indem sie in tautomere oder dissociierte (unter Elektronenabspaltung) Formen übergehen. Bei der Rückbildung der Molekel in die ursprüngliche Form (A) wird die zuerst aufgenommene Energiemenge als Lumineszenzlicht ausgestrahlt. In der Lösung eines Fluoreszenten haben wir einen beweglichen Gleichgewichtszustand zwischen zwei Arten Molekeln, wobei die Konzentration der zweiten (B) im Dunkeln verschwindend ist, im Lichte aber, insoweit dasselbe durch A absorbiert wird, ansehnliche Werte annimmt, zugleich wird aber die Zahl der in der Zeiteinheit sich von B in A zurückbildenden Molekeln grösser, und es tritt merkliche Fluoreszenz auf.

Übertragen wir nun diese Anschauung auf die Chlorophylline und andere aktive Chromophyllkomponenten, so können wir in der die Rückbildung der tautomeren Molekeln begleitenden Lichtemission die unmittelbare Quelle derjenigen Energie erblicken, welche in den Produkten der Photosynthese als chemisches Potential aufgespeichert wird. Wir müssen dann annehmen, dass die Lumineszenzstrahlen durch die Kohlensäure spezifisch absorbiert werden. Freilich besitzt das Kohlensäureanhydrid, entgegengesetzt dem Wasser, keine Absorptionsbänder im Bereiche des sichtbaren Spektrums[2]), man muss aber nicht vergessen (was zu oft geschieht), dass die Chromophylle im wässerigen Medium arbeiten, und somit kein CO_2, sondern H_2CO_3 und deren Ionen $H + HCO_3$ zur Verfügung haben. Leider liegen über das Absorptionsspektrum der H_2CO_3 keine Daten vor.

Die Funktion der Chlorophylline liesse sich also in der Umwandlung der polychromatischen Lichtenergie in monochromatische rote, hohe Spannung erblicken. Das Chlorophyll ist, wie Molisch[3]) sagt, eine Fabrik roter Strahlen, eine Idee, die ich viel früher (1896) entwickelt habe[4]). Die Zweckmässigkeit dieser Lichtproduktion erblickt allerdings Molisch nur darin, dass die roten Strahlen die photosynthetisch wirksamsten sind. Es bliebe dann zu erklären, worauf diese angebliche Wirksamkeit der roten Strahlen beruht?

Nimmt man nun meine Hypothese an, so muss man nicht daraus folgern, dass intensive rote Strahlen für sich allein synthetische Pro-

[1]) Vgl. z. B. Kayser, loc. cit. 4, 1078.
[2]) Kayser, loc. cit., 3, 352.
[3]) Loc. cit., (1905).
[4]) Tswett, Arch. d. Sc. phys. et nat. Genève [4] 2, 195 (1896).

zesse im farblosen Protoplasma oder in Leukoplasten hervorrufen sollen. Photosynthese ist wohl eine Chromophyllfunktion; sie ist aber auch Funktion anderer innern Faktoren, Funktion der spezifischen Tätigkeit des Plasmas und seiner Enzyme, welche gerade eine chemische Zuchtwahl ausüben können, indem sie z. B. einige der unter Zertrümmerung der H_2CO_3 auftretenden Atomkomplexe umbilden und aus dem chemischen Streitplatz entfernen[1]).

An der Hand meiner Hypothese lässt sich nun die folgende, höchst merkwürdige, von Brown und Escombe[2]) ermittelte Tatsache erklären. Indem diese Autoren die quantitative Abhängigkeit der CO_2-Verarbeitung durch Blätter von der Beleuchtungsintensität untersuchten, benutzten sie zur Schwächung des Tageslichtes die Abneysche Methode der rotierenden Sektoren. Wie dies richtig Blackmann bemerkt hat[3]), wird das Licht bei diesem Verfahren nur nach Zeit, nicht aber seiner Intensität nach fraktioniert. Es wird also wohl die in der Zeiteinheit den Sektor hindurchfliessende Lichtsumme reduziert, sie setzt sich aber aus Zeitmomenten voller Belichtung und voller Verdunklung zusammen. Die Beleuchtung, in andern Worten, ist eine intermittierende. Nichtsdestoweniger mussten Brown und Escombe die summarische Belichtung ihrer Versuchsobjekte bis auf $^1/_{12}$ des vollen Sonnenlichtes reduzieren, um die Grösse des CO_2-Verbrauches zu unterdrücken!

Die einzige zulässige Deutung dieses Paradoxons ist nun die folgende: die Kohlensäurezersetzung setzt sich während der Verdunklungsintervalle auf Kosten der in vorangehenden Momenten aufgespeicherten Energie fort. Diese rätselhafte Induktionserscheinung wird nun durch meine Hypothese erklärt, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass die Chlorophylline im Blatt höchstwahrscheinlich phosphoreszieren, d. h. dauernde Lumineszenz besitzen[4]).

Eine intermittierende Beleuchtung muss also (wenn die Intervalle kurz genug sind) in den Chloroplasten eine kontinuierliche, etwas schwankende Lichtemission seitens der Chlorophyllinmolekeln hervorrufen. Da aber unter den Versuchsbedingungen der genannten englischen Forscher das erregende Licht (Sonnen- und selbst diffuses Licht)

---

[1]) Man denke z. B. an $CH.OH$ und an seine Kondensation in Glukose oder andere Polyosen und Saccharide.

[2]) Proc. Roy. Soc., Ser. B, **76**, 29 (1905).

[3]) Blackmann und Mathaei, loc. cit. Addenda.

[4]) Nach Eilhard Wiedemanns Untersuchungen (Ann. d. Physik [3] **34**, 446) wird Fluoreszenz in Phosphoreszenz verwandelt, wenn man den fluoreszierenden Stoff in kolloide Substanz (Gelatine, Albumin) einbettet.

in grossem Überschuss vorhanden war (CO_2-Mangel), so konnten diese Intensitätsschwankungen des Lumineszenzlichtes die Geschwindigkeit der Kohlensäurezersetzung nicht beeinflussen, weil die grösste mögliche chemische Arbeit schon durch die minimale Phosphoreszenzstrahlung verwirklicht wurde.

Man könnte gegen die oben entwickelte Anschauung einwenden, dass die rote Lumineszenz der lebenden Blätter nachweislich sehr schwach ist[1], voraussichtlich schwächer als die Intensität der entsprechenden roten Strahlen im erregenden Licht. Man vergegenwärtige sich aber, dass die Lumineszenzstrahlung der Chlorophylline, infolge optischer Inhomogenität des Gewebes, sowie der Absorption, nur zum kleinen Bruchteil nach aussen gelangen kann, und zweitens, dass die beobachtbare Strahlung von diskreten Zentren, Atomen oder Elektronen stammt, und dass somit in der unmittelbaren Nähe derselben, kraft des Gesetzes von umgekehrter Proportionalität zum Quadrat der Entfernung, eine sehr hohe Strahlungsintensität herrschen kann.

Von diesem Standpunkte liessen sich auch die von Tappeiner und seinen Schülern untersuchten photodynamischen Wirkungen erklären.

[1] Stokes, Trans. Roy. Soc. **1**, 513 (1852); Hagenbach, Pogg. Ann., Jubelband 303 (1874); Simmler, ebenda **115**, 599 (1862); N. Müller, Botan. Unter. **5**, (1876); Reinke, Ber. d. d. bot. Ges. **2**, 265 (1884).

Über den Einfluss von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen.

Von

S. Lussana[1]).

(Aus dem Physikalischen Institut der Kgl. Universität Siena.)

(Eingegangen am 8. 1. 11.)

In einer Bemerkung[2]), die ich im Anschluss an eine Arbeit Körbers[3]) veröffentlichte, habe ich hervorgehoben, dass einige der von ihm bezüglich des Einflusses des Druckes auf den Widerstand von Elektrolyten gewonnenen Resultate von mir schon früher[4]) angegeben worden sind. Weiter habe ich ebenda gezeigt, dass die Existenz einer „Inversionstemperatur", d. h. einer Temperatur, bei der der Widerstand unabhängig vom Druck ist, durch die Resultate Körbers nicht widerlegt wird.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat nun Schmidt[5]) die Existenz dieser Inversionstemperatur für nichtwässerige Lösungen angenommen und auch bewiesen, jedoch ohne irgendwie auf meine Arbeiten hinzudeuten, in der ich ihre Existenz für wässerige Lösungen voraussah, indem ich mich auf die Tatsache stützte, dass die Isobaren einer gegebenen Lösung alle mehr oder weniger zu einem und demselben Punkt der Temperaturachse hinkonvergieren.

Es sei mir gestattet, den Sachverhalt auch in dieser Zeitschrift hervorzuheben, die die Arbeiten Körbers und Schmidts veröffentlicht hat, damit jedem zukommt, was ihm gebührt.

---

[1]) Übersetzt von F. Fraenckel.
[2]) Nuovo Cim. [5] **18**, 170 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 212 (1909).
[4]) Nuovo Cim. [4] **5**, 357, 441 (1897).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 305 (1910).

Siena, 4. Januar 1911.

Eine neue Theorie der Erscheinung Allotropie[1]).

Von

A. Smits.

(Mit 20 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 11.)

Es ist von allgemeiner Bekanntschaft, dass das Studium der Tautomerie zu dem Resultat geführt hat, dass die Flüssigkeitsphasen dieser Stoffe zwei Arten Molekeln enthalten.

Aber auch dort, wo es bis heute noch nicht gelang, aus einer Flüssigkeit verschiedene feste Stoffe abzuscheiden, hat man schon oft die Kompliziertheit dieser Phase mit Sicherheit feststellen können.

Denken wir weiter an das ausserordentlich vielfache Vorkommen von Association und Dissociation, dann scheint es gestattet, zu sagen, dass es nicht Ausnahme, sondern Regel ist, dass eine homogene Phase eines Stoffes aus verschiedenen Molekelarten (Ionen dazu gerechnet), zusammengestellt ist.

Wenn nun ein solcher Stoff sich, wie es oft der Fall ist, wie ein unäres System verhält, dann wissen wir, dass sich dieses, wie Bancroft[2]) und später Bakhuis Roozeboom[3]) erwähnt haben, dadurch erklären lässt, dass die innere Gleichgewichtseinstellung in der homogenen Phase so rapid stattfindet, dass die Zerstörung des innern Gleichgewichts durch Auftreten oder Verschwinden einer zweiten Phase augenblicklich wieder aufgehoben wird.

Wir können daher behaupten, dass der Schmelzpunkt, Siedepunkt, kritischer Punkt usw. eines sich unär verhaltenden Stoffes im allgemeinen sich nicht auf eine Molekelart, sondern auf ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekelarten bezieht.

Ich will jetzt anfangen mit der Besprechung von dem Fall, der mich zu einer andern Auffassung von der Erscheinung Allotropie geführt hat, nämlich mit dem von Soch[4]) untersuchten unär-bimolekularen-

---

[1]) Schon publiziert Chemisch Weekblad 7, 79 und 155 (1910) und Koninkl. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, 26. März 1910, 898.

[2]) Journ. Phys. Chem. 2, 143 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 289 (1899).

[4]) Journ. Phys. Chem. 2, 364 (1898).

pseudobinären System Benzylorthocarbonsäure. Soch fand, dass dieser Stoff einen Übergangspunkt bei 65° besitzt; unterhalb dessen die weisse und oberhalb dessen die gelbe Modifikation stabil ist.

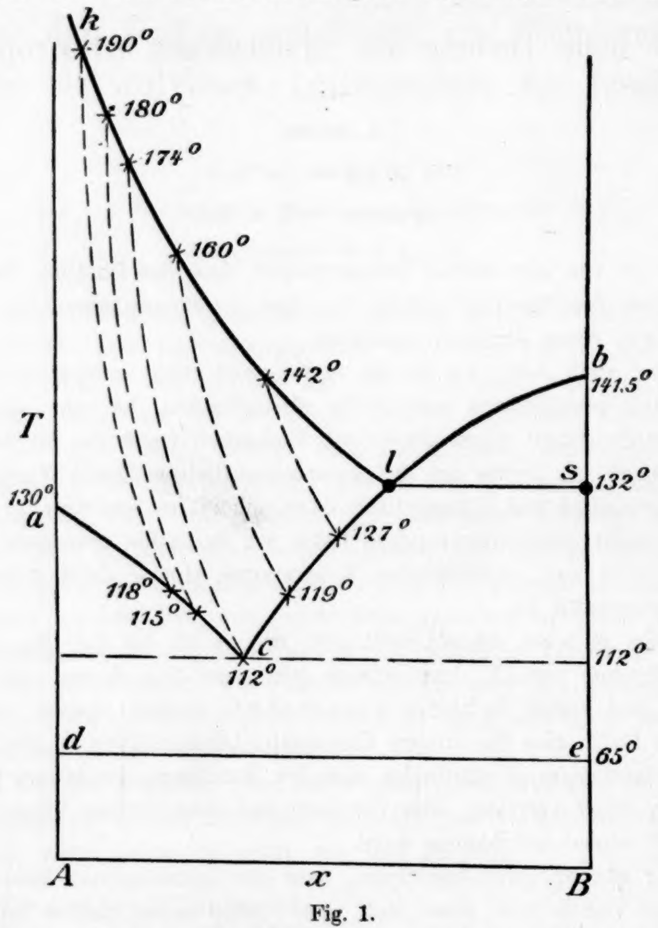


Fig. 1.

Wie aus der T, x-Figur 1 ersichtlich, fand Soch für den Schmelzpunkt der weissen Modifikation 130° und für denjenigen der gelben Modifikation 141·5°, während der unäre Schmelzpunkt bei 132° gelegen war.

Die pseudobinäre Natur dieses Systems zeigte sich dadurch, dass bei schneller Abkühlung der verschieden hocherhitzten Flüssigkeiten ein anderer Erstarrungspunkt gefunden wurde. Anfangs fand ein Sinken des Erstarrungspunktes statt, wenn die Flüssigkeit von einer höhern Temperatur abgekühlt wurde; so sank dieser Punkt von 127 bis 112°,

wenn man die Temperatur, von welcher die Flüssigkeit plötzlich abgekühlt wurde, von 142 bis 174° erhöhte. Als aber die Flüssigkeit von der Temperatur 180, bzw. 190° abgeschreckt wurde, so fand die Erstarrung bei 115, bzw. 118° statt, und wurde also ein Ansteigen der Erstarrungstemperatur beobachtet.

Bedenken wir, dass das innere Gleichgewicht bei schneller Abkühlung nur wenig verschoben wird, dann weist dieses Verhalten einerseits auf die ungefähre Lage der Linie für das innere Flüssigkeitsgleichgewicht und anderseits auf die Richtung der Schmelzlinien.

Die Kurve für die innern Flüssigkeitsgleichgewichte wird nämlich vom unären Schmelzpunkt l nach links laufen, wie dieses durch die Linie lk auch angegeben wird, und weiter lassen die gefundenen Erstarrungspunkte sehen, dass die Schmelzlinien ein Eutektikum bilden.

Machen wir die Annahme, dass der niedrigst gefundene Erstarrungspunkt mit dem Eutektikum übereinstimmt, dann würde das Eutektikum bei 112° liegen, wie in der Fig. 1 auch angegeben ist.

Aus dieser Figur geht weiter hervor, dass die Flüssigkeit bei langsamer Abkühlung bei l dem unären Schmelzpunkte (132°) erstarrt, wo unter fortwährender Umsetzung von A in B festes reines $\boldsymbol{B}$ sich abscheidet, welche feste Phase durch $\boldsymbol{S}$ angegeben ist.

Hier liegt aber der Kernpunkt. Bancroft und Bakhuis Roozeboom haben natürlich wohl an die Möglichkeit gedacht, dass sich hier statt reines B Mischkristalle absetzen können, aber weder sie, noch die spätern Forscher auf diesem Gebiete, haben eingesehen, zu welchen überraschenden Resultaten man gelangt, wenn man (was zweifellos der Fall ist), annimmt, dass sich hier nicht allein immer Mischkristalle absetzen, sondern dass sich das innere Gleichgewicht, welches in der flüssigen Phase herrscht, in der festen Phase fortsetzt.

So betrachtet, tritt die Erscheinung der heterogenen Allotropie in ein neues Licht, und wird ihr Zusammenhang mit der Erscheinung homogene Allotropie aufs deutlichste dargetan.

Zeigt das pseudobinäre System Mischkristalle und ein Eutektikum, dann bekommen wir unter der genannten Annahme zwei Möglichkeiten, welche in den T, x-Figuren 2 und 2a angegeben sind.

Die feste Phase, welche sich in der Flüssigkeit l_2 bei innerlichem Gleichgewicht abscheidet, ist nicht reines B, sondern eine Mischkristallphase $\boldsymbol{S}_2$, worin ausserdem auch innerliches Gleichgewicht herrscht. Dieser Punkt S_2 ist ein Punkt der Linie, welcher die Gleichgewichte in der festen Phase bei verschiedenen Temperaturen angibt.

Schneidet die Gleichgewichtslinie den stabilen Teil der Misch-

kristallinie ep, wie in Fig. 2 angegeben, dann kommt dieses darauf hinaus, dass im Schnittpunkt S_2' für die feste Phase mit innerlichem Gleichgewicht die Erscheinung der Entmischung auftritt, und dass also eine neue feste Phase sich bilden muss, in welcher ebenfalls innerliches Gleichgewicht herrscht. Weil wir jetzt mit einem unären System unter konstantem Drucke zu tun haben, können diese zwei festen Phasen nur bei einer Temperatur koexistieren.

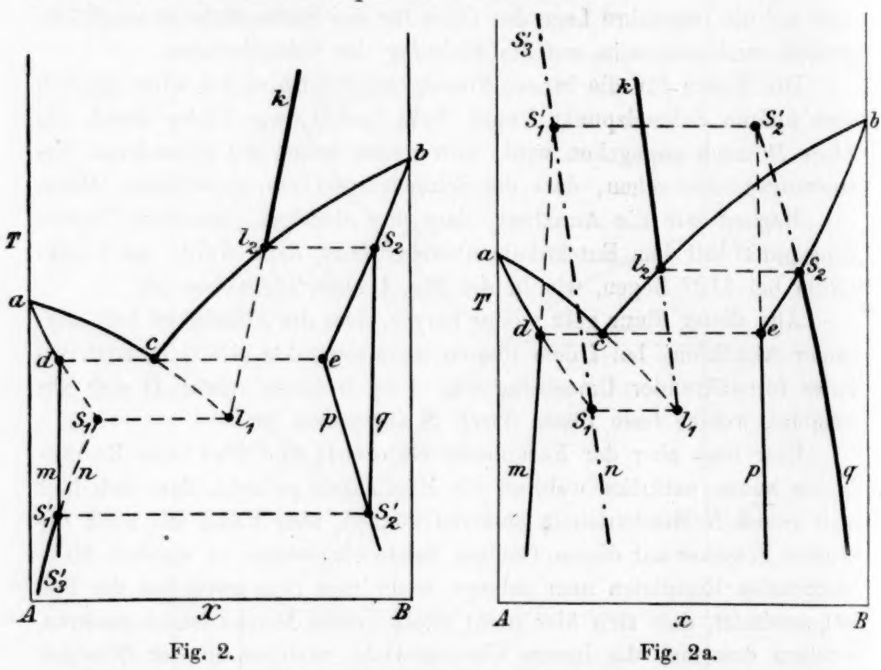


Fig. 2. Fig. 2a.

Unter dieser Entmischungstemperatur sind denn auch die einzigen stabilen festen Phasen auf der Linie $S_1'S_3'$ gelegen.

Aus der Fig. 2 ist weiter noch ersichtlich, dass dort, wo die durchgezogene Gleichgewichtslinie kl_2 die verlängerte Flüssigkeitslinie ac schneidet, ein metastabiler unärer Schmelzpunkt auftritt, wo eine Flüssigkeitsphase l_1 mit einer festen Phase S_1 in welcher ebenfalls innerliches Gleichgewicht herrscht, koexistieren.

Ohne weiteres ist es jetzt deutlich, dass der Punkt S_1 ein Punkt der Linie für das feste innerliche Gleichgewicht sein muss, welche bei der schon genannten Entmischungstemperatur stabil wird.

Die Linie $S_1'S_1$ ist also der verlängerte Teil von $S_3'S_1'$. Betrachten wir jetzt den Fall, dass die Linien S_2q und ep einander nicht unterhalb, sondern oberhalb der unären Schmelztemperatur schneiden (Fig. 2a),

dann würde beim Ausbleiben der Schmelzung bei einer mit dem Schnittpunkte S_2' übereinstimmenden Temperatur Entmischung in den festen Zustand auftreten, und sich eine neue feste Phase S_1' bilden, welcher Punkt, wie ersichtlich, der Schnittpunkt der Linien *md* und *ns* sein muss.

Oberhalb dieser Entmischungstemperatur würden also die festen Phasen auf der Linie $S_1'S_3'$ gelegen sein, wenn nämlich Schmelzung ausblieb.

Es wird deutlich sein, was die Bedeutung dieses Resultates ist.

Gehen wir von der ohne Zweifel richtigen Annahme aus, dass es immer in mehrerem oder geringerem Masse Mischung in dem festen Zustande gibt, und dass innerliches Gleichgewicht in der flüssigen Phase innerliches Gleichgewicht in der festen Phase mit sich führt, so treten die Erscheinungen der Enantiotropie und Monotropie in ein ganz neues Licht, denn dann sehen wir, dass sie Entmischung in dem festen Zustande bedeuten.

Bei Enantiotropie liegt dann die Entmischungstemperatur unterhalb und bei Monotropie oberhalb des stabilen unären Schmelzpunktes.

Bevor ich weiter gehe, will ich zeigen, wie man die hier behandelten T, x-Figuren bequem ableiten kann an der Hand des Gleichgewichtsprinzips von Gibbs, das heraussagt, dass ein System von Stoffen bei konstanter Temperatur und Druck einen solchen Zustand aufsucht, dass das thermodynamische Potential ein Minimum ist.

Dieses Prinzip, das schon oft angewandt wurde, ist auch hier wieder das einfachste, um auf graphischem Wege mit Sicherheit den Zusammenhang zwischen den Erscheinungen vom innerlichen Gleichgewicht und Allotropie klar darzustellen.

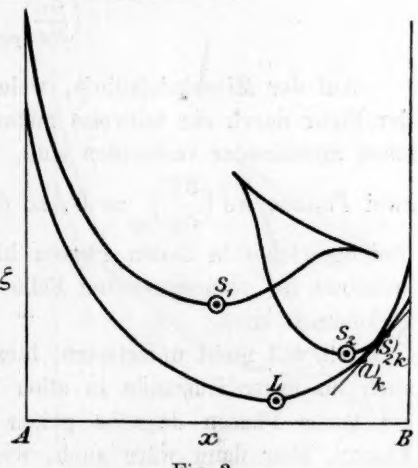


Fig. 3.

Für den Fall, dass eine Mischkristallreihe eine Lücke zeigt, ist schon von Bakhuis Roozeboom auf Grund der grossen Analogie im Verhalten zwischen den flüssigen Mischungen und den Mischkristallen angenommen, dass die (ζ, x)-Linie die Form hat, welche die Linie mit den Punkten S_1 und S_2 Fig. 3 zeigt. Diese Linie hat also einen Kamm und zwei Minima. Die ζ-Linie der flüssigen Mischungen aber zeigt bei vollkommener Misch-

barkeit nichts Besonderes; sie ist überall konvex gegen die x-Achse und besitzt ein Minimum.

Die Frage, welche erstens beantwortet werden muss, ist diese: wenn eine homogene Phase eines pseudobinären Systems sich in innerlichem Gleichgewicht befindet, wo ist dieses Gleichgewicht dann auf die übereinstimmende ζ-Linie zu finden? Jeder Punkt einer ζ-Linie gibt das kleinste thermodynamische Potential eines bestimmten Gemisches bei konstanter Temperatur und Druck an oder, mit andern Worten, das thermodynamische Potential eines Gemisches, wenn es sich im Gleichgewicht befindet.

Da in einem Minimumpunkt einer ζ-Linie das Potential des betreffenden Gemisches kleiner ist als das gleiche der übrigen Gemische in der Umgebung, ist es evident, dass, wenn eine Umsetzung zwischen A und B möglich ist, wobei die Zusammensetzung sich ändert, diese Transformation nach dem Gleichgewichtsprinzip von Gibbs so lange anhalten wird, bis diejenige Zusammensetzung erreicht worden ist, dessen Potential das kleinste ist. Dieses ist eben dasjenige, welches bei innerlichen Umsetzungen stattfindet, woraus sich also ergibt, dass ein innerliches Gleichgewicht im Minimumpunkte der ζ-Linie gelegen sein wird.

Für das innerliche Gleichgewicht gilt also:

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{PT} = 0.$$

Auf der Mischkristallinie, welche aus zwei Teilen besteht, die in der Figur durch ein teilweise metastabiles, teilweise labiles Zwischenstück miteinander verbunden sind, haben wir ausserhalb des Kammes zwei Punkte, wo $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_{PT} = 0$, so dass diese Linie auf zwei innerliche Gleichgewichte in festen Phasen hinweist, während auf der Flüssigkeitslinie im vorausgesetzten Falle nur ein innerliches Gleichgewicht vorkommen kann.

Ich will nicht unterlassen, hier zu betonen, dass, wenn A und B auch im festen Zustande in allen Verhältnissen mischbar waren, für die festen Phasen dasselbe gelten würde als hier für die flüssigen Phasen, aber dann wäre auch, wie wir bald sehen werden, die uns hier interessierende Erscheinung verschwunden.

Betrachten wir das System also wie ein binäres System, und wählen wir eine Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt von B und dem stabilen unären Schmelzpunkt l_2 (Fig. 2), dann werden die ζ-Linien

für **fest** und **flüssig** einander an der B-Seite schneiden, wie Fig. 3 angibt, weil reines B und auch B-reiche Gemische jetzt fest sind.

Hierdurch tritt die Koexistenz auf zwischen einer Mischkristallphase $(S_2)_k$ und einer flüssigen Phase $(l)_k$, welche, wie bekannt, dadurch gefunden werden, dass man an beide ζ-Linien eine Doppeltangente legt. In dem binären System bekommen wir also bei der betrachteten konstanten Temperatur und Druck von links nach rechts die Aufeinanderfolge:

Flüssigkeit—Koexistenz von Flüssigkeit und Mischkristall—Mischkristall.

Bildet sich ein innerliches Gleichgewicht, dann tritt der Zustand mit dem kleinsten Potential auf, und das ist die Flüssigkeit L, welche auch in Fig. 2 gefunden werden kann, nämlich auf der Linie l_2k.

Bei Temperaturerniedrigung steigen die ζ-Linien, da $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial T}\right) = -\eta$, und weil die ζ-Linien für die flüssigen Phasen schneller ansteigen als die für die festen Phasen, bekommen wir für etwas niedrigere Temperatur die Fig. 4.

In dem binären System tritt jetzt Koexistenz zwischen $(l)_k$ und $(S_2)_k$ auf; aber das Besondere ist hier, dass diese Punkte eben Minimumpunkte sind, so dass, wenn wir jetzt das System in innerliches Gleichgewicht gekommen denken, äusserlich absolut keine Änderung stattgefunden hat.

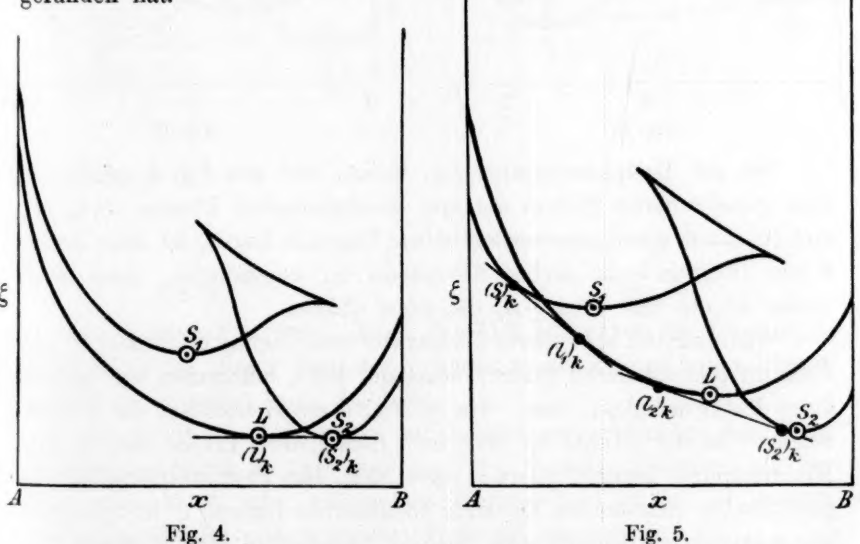


Fig. 4. Fig. 5.

Die Temperatur, wobei dies geschieht, ist die Temperatur des stabilen unären Schmelzpunktes, welcher in Fig. 2 auf der Linie l_2S_2 gelegen ist.

Denken wir uns die Temperatur unterhalb derjenigen des Schmelzpunktes von A gesunken, dann bekommen wir eine ζ, x-Figur, wie in Fig. 5 angegeben ist.

In dem binären System treten jetzt zwei Zweiphasengleichgewichte auf zwischen Mischkristallen und Flüssigkeit. Aber beim innerlichen Gleichgewicht bildet sich der meist stabile Zustand S_2 oder, mit andern Worten, eine feste Phase, welche sich in der Fig. 2 auf der Linie S_2q befindet.

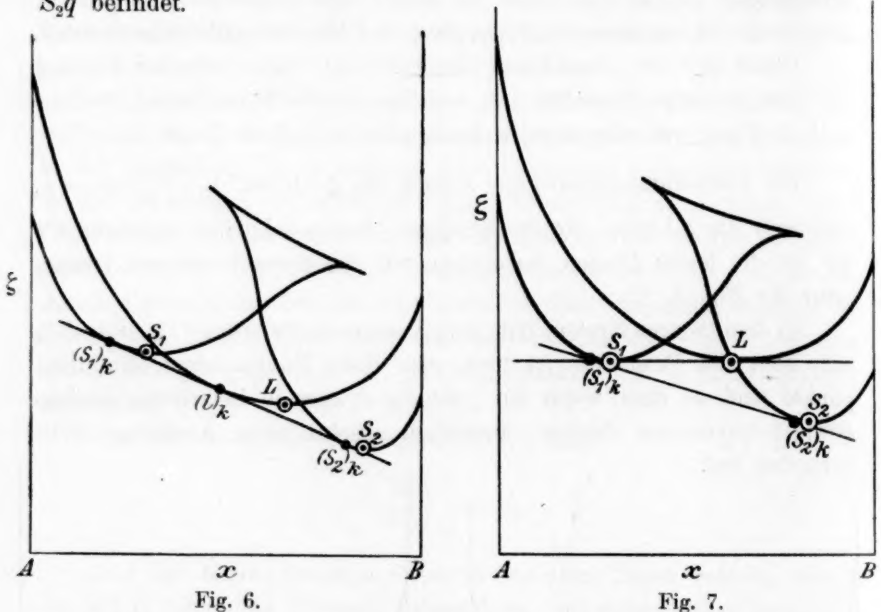


Fig. 6. Fig. 7.

Bei der Dreiphasentemperatur, wobei, wie aus Fig. 6 erhellt, in dem speudobinären System die drei koexistierenden Phasen $(S_1)_k$, $(l)_k$ und $(S_2)_k$ auf einer gemeinschaftlichen Tangente liegen, ist beim innerlichen Gleichgewicht nichts Besonderes zu konstatieren, denn noch immer ist die feste Phase S_2 die meist stabile.

Während jetzt bei weiterer Temperaturerniedrigung die flüssige Phase auch im pseudobinären System metastabil wird, bekommen wir anfangs diese Merkwürdigkeit, dass, wie in Fig. 7 angedeutet ist, die Doppeltangente an der ζ-Linie für fest, bzw. flüssig diese Linien eben in dem Minimumpunkt berührt. Hieraus ergibt sich, dass zwei innerliche Gleichgewichte im metastabilen Zustande koexistieren können, d. h., dass auch ein metastabiler Schmelzpunkt besteht, welcher in Fig. 2 durch S_1l_1 angegeben ist. Obgleich S_2 noch immer die am meisten stabile Phase in dem binären System ist, und dieses auch bei fortgesetzter Tempe-

raturerniedrigung so bleiben kann, ist es doch möglich, dass die Sache sich plötzlich ändert.

Steigt nämlich der rechte Teil der ζ-Linie für die festen Phasen bei Temperaturerniedrigung schneller als der linke, dann wird sich der merkwürdige Fall zeigen, dass bei einer bestimmten Temperatur (Fig. 8) die Minimumpunkte S_1 und S_2 auf derselben Tangente gelegen sind, so dass die festen Phasen $(S_1)_k$ und $(S_2)_k$, welche im binären System koexistieren, äusserlich denjenigen vollkommen identisch sind, die bei innerlichem Gleichgewicht miteinander koexistieren.

Fig. 8.

Fig. 9.

Die Temperatur, wobei dieses der Fall ist, heisst der Übergangspunkt, denn bei dieser Temperatur wechseln die beiden festen Phasen S_1 und S_2 bezüglich ihrer Stabilität.

Lassen wir die Temperatur nur äusserst wenig sinken, dann liegt der Minimumpunkt S_1, wie man aus Fig. 9 sieht, niedriger als der Minimumpunkt S_2, oder, mit andern Worten, jetzt ist der am meisten stabile Zustand im unären System nicht S_2, sondern S_1.

Betrachten wir allein die ζ-Linie für die feste Phase, dann lässt sich aus den schon diskutierten Figuren ableiten, dass anfangs die

Phase S_1 bezüglich der Phase S_2 metastabil war, denn das Potential von S_2 war kleiner als dasjenige von S_1.

Das Eigentümliche des Übergangspunktes bei der Erscheinung Enantiotropie ist nun darein gelegt, dass diese Lage bei einer bestimmten Temperatur unterhalb des stabilen unären Schmelzpunktes umkehrt, weil S_2 schneller ansteigt als S_1.

Wir hätten aber auch den Fall voraussehen können, dass bei höherer Temperatur S_2 bezüglich S_1 metastabil war, und dass dieses Verhältnis schon vor dem Erreichen der unären Schmelzpunktstemperatur sich umkehrte infolge des schnellern Steigens von S_1. In diesem Falle würde der Übergangspunkt sich oberhalb des unären Schmelzpunktes befinden, oder, mit andern Worten, dann hätten wir mit der Erscheinung Monotropie zu tun gehabt.

Nachdem wir also gesehen haben, dass wir mittels der ζ-Linie diese neue Theorie der Erscheinung Allotropie näher beleuchten können, werden wir jetzt zu dem Falle übergehen, wobei die Dreiphasentemperatur zwischen den Schmelztemperaturen der Komponenten gelegen ist.

Die Ableitung mittels der ζ-Linie können wir jetzt unterlassen, weil sie ohne weiteres aus obigen Beobachtungen folgt.

Wir bekommen dann die T,x-Figuren 10 und 11, und wie sofort ersichtlich, stellt Fig. 10 eine der Möglichkeiten bei der Erscheinung

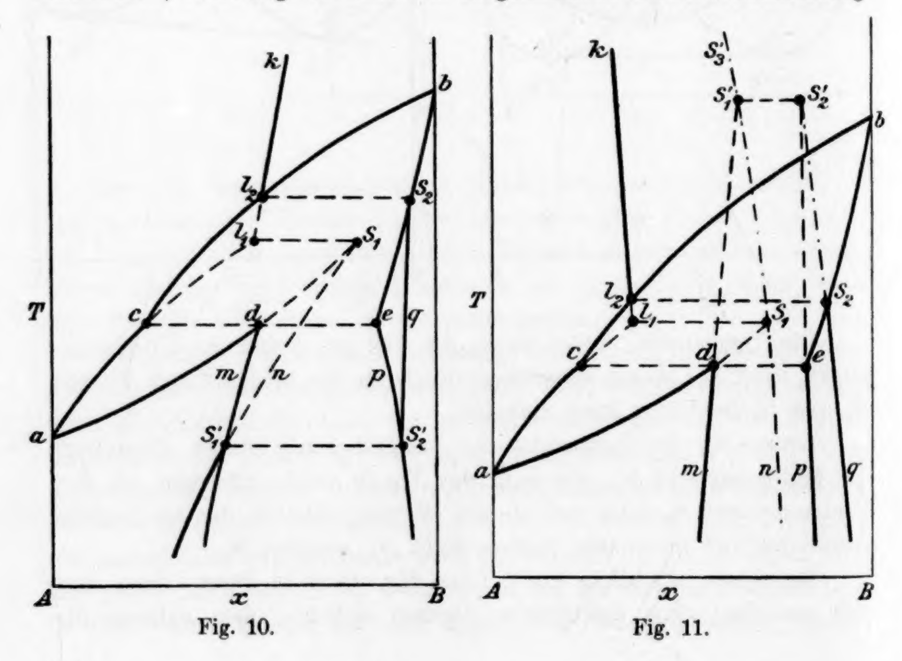


Fig. 10. Fig. 11.

Enantiotropie und Fig. 11 dasselbe für den Fall von Monotropie dar.

Es ist beinahe überflüssig, hier zu erwähnen, dass, wenn A und B eine kontinuierliche Mischungsreihe geben, wie in Fig. 12 vorausgesetzt ist, nur die Erscheinung der homogenen Allotropie auftreten kann, es sei denn, dass im Gebiete unterhalb der Mischkristallinie as_2b Entmischung auftritt, welches eine Ausnahme sein wird. Begreiflicherweise war ich denn auch sehr überrascht, als ich eben diesen Fall, wie weiter unten erwähnt werden wird, bei HgJ_2 fand.

Fig. 12.

Bei obigen Betrachtungen haben wir noch nicht die Frage berührt, in welcher Beziehung wir uns die Molekülarten A und B zueinander denken, und ob die gegebenen T, x-Figuren unter allen Umständen die meist rationellen sind.

Diese Frage ist aber absichtlich verschoben worden, weil sie am besten beantwortet werden kann bei der hier folgenden Besprechung der innerlichen Gleichgewichtslinie.

Besprechung der innerlichen Gleichgewichtslinie.

Greifen wir auf Fig. 2 zurück, dann sehen wir, dass aus dem Laufe der Linie $S_3'S_1'$ folgt, dass das innerliche Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung sich nach B verschiebt, und dass also die Umsetzung von A in B endotherm ist:

$$A \rightleftarrows B - a \text{ cal.}$$

Bei Anwendung der Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

ist Q also positiv. Nun können wir für Q bei Vernachlässigung der äussern Arbeit die Summe folgender Wärmegrösse schreiben:

$$Q = -(Q_m)_A + Q_r + (Q_m)_B,$$

worin: $(Q_m)_A$ = differentielle Mischungswärme von A,
$(Q_m)_B$ = " " " B,
Q_r = molekulare Transformationswärme.

Wie man hieraus ersieht, ist der totale Wärmeeffekt aus einer Entmischungswärme, einer Mischungswärme und einer Transformationswärme zusammengestellt, und weil die beiden ersten Grössen das entgegengesetzte Zeichen haben, besteht die Möglichkeit, dass der totale Wärmeeffekt ein anderes Zeichen hat wie die Transformationswärme Q_r.

Dieses scheint möglich, wenn Q_r sehr klein ist, und dann würde sich also der besondere Fall ergeben, dass, wenn z. B. Q negativ und Q_r positiv wäre, das Gleichgewicht sich bei Temperaturerhöhung von A nach B verschob, während die Transformation von A in B für sich selbst endotherm war.

Lassen wir diesen Punkt vorläufig ruhen, dann sehen wir, dass in S_1' Entmischung auftritt, wo sich neben S_1' eine andere feste Phase S_2' bildet.

Hierbei können wir zwei Fälle unterscheiden. Im allgemeinen wird die neugebildete feste Phase S_2' eine von S_1' verschiedene Kristallform besitzen, aber es ist auch möglich, dass beide feste Phasen isomorph sind, denn, wie bekannt, können auch isomorphe Stoffe eine diskontinuierliche Mischungsreihe geben.

Im letzten Fall wird die Übergangswärme die Summe einer Entmischungswärme, einer Transformationswärme und einer Mischungswärme sein. Sind aber die beiden festen Phasen nicht isomorph, dann kommt noch eine Wärmegrösse dazu, welche die Kristallformänderung begleitet.

Verfolgen wir die innerlichen Gleichgewichte oberhalb des Übergangspunktes, dann können wir erwarten, dass die Linien $S_2'q$ für die festen und l_2k für die flüssigen innerlichen Gleichgewichte dieselbe Richtung haben werden wie $S_3'S_1'$, wie denn auch in Fig. 2 vorausgesetzt ist.

Nun hat Soch bei seinen Untersuchungen in betreff Benzolorthocarbonsäuren gefunden, dass die Linie für das innerliche Flüssigkeitsgleichgewicht die Schmelzlinie der höchstschmelzenden Modifikation B entgegnet und bei höhern Temperaturen nach der A-Seite läuft. Weiter fand er, dass A bei 65° in B übergeht. Diese Tatsache kombinierend, kam er zu dem Schluss, dass das Zeichen des Wärmeeffekts die Umsetzung:

$$A \rightarrow B$$

zwischen dem Übergangspunkt und dem unären Schmelzpunkt (137°) geändert haben muss.

Wenn die pseudobinäre T,x-Figur für diesen Stoff mit Fig. 2

übereinstimmt, dann komme ich zu demselben Schluss, aber ich muss dabei betonen, dass dieser Schluss vorläufig noch nicht notwendig ist, weil die Möglichkeit besteht, dass die Mischkristallinie des pseudobinären Systems *dm* dieselbe Richtung hat wie *ep*. In diesem Falle wäre es möglich, dass die drei Gleichgewichtslinien $S_3'S_1'$, $S_2'S_2$ und l_2k alle bei Temperatursteigerung nach links liefen. Das Zeichen von Q bleibt dann unverändert.

Fassen wir die Frage der Umkehrung des Wärmezeichens allgemein auf, so lässt sich in diesem Augenblick schon folgendes feststellen.

Wenn A und B Isomeren sind, wie bei Benzylorthocarbonsäure, dann scheint eine Umkehrung des Wärmezeichens möglich, weil Q_r in diesem Falle wahrscheinlich klein ist[1]).

Haben wir aber mit der Erscheinung Polymerie zu tun, dann lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten, dass Q_r immer prädominieren wird, und dass also die Linien der innerlichen festen und flüssigen Gleichgewichte immer derart laufen werden, dass das Gleichgewicht bei Temperatursteigerung nach der Seite des weniger komplizierten Stoffs sich verschiebt. Hierdurch werden wir zugleich zu der Frage geführt, was die T, x-Figur sein wird für den Fall, dass der Stoff B ein Polymeres von A ist, und ein Übergangspunkt vorliegt.

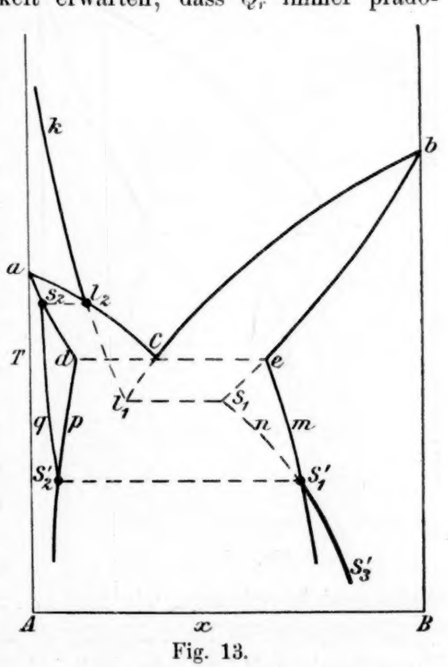


Fig. 13.

Fig. 13 zeigt, dass, wenn das pseudobinäre System ein Eutektikum besitzt, und die Mischkristallinie *dp* läuft wie hier angegeben ist, die Linie des innerlichen flüssigen Gleichgewichts die Schmelzlinie des weniger komplizierten Stoffs begegnen wird, weil nur unter diesen Umständen alle Linien für die innerlichen Gleichgewichte bei Temperatursteigerung nach der A-Seite laufen können.

---

[1]) Findet bei der Übergangstemperatur eine grosse Verschiebung des innerlichen Gleichgewichts statt, dann ist es möglich, dass, während Q_r unterhalb dieser Temperatur prädominiert, oberhalb das Verhalten umgekehrt ist.

Meiner Meinung nach wird aber auch diese Figur im allgemeinen nicht richtig sein, weil sie eine Prämisse in sich schliesst, welche in hohem Masse unwahrscheinlich ist. Wenn nämlich B ein Polymeres von A ist, und das pseudobinäre System ein Eutektikum besitzt, dann sagt dies aus, dass Flüssigkeiten ac existieren, welche mehr Polymere enthalten, als die koexistierenden festen Phasen von ad, und dieses ist in so hohem Masse unwahrscheinlich, dass wir die Fig. 13 für den Fall von Polymerie nicht mehr zu betrachten brauchen. Hollmann[1]) hat zwar geglaubt, beim System Acetaldehyd—Paraldehyd ein Eutektikum gefunden zu haben, aber bei den Untersuchungen des Systems Acetaldehyd—Paraldehyd—Metaldehyd, welche von mir in Gemeinschaft mit Dr. de Leeuw ausgeführt worden sind[2]), hat sich herausgestellt, dass dieses Eutektikum nicht besteht.

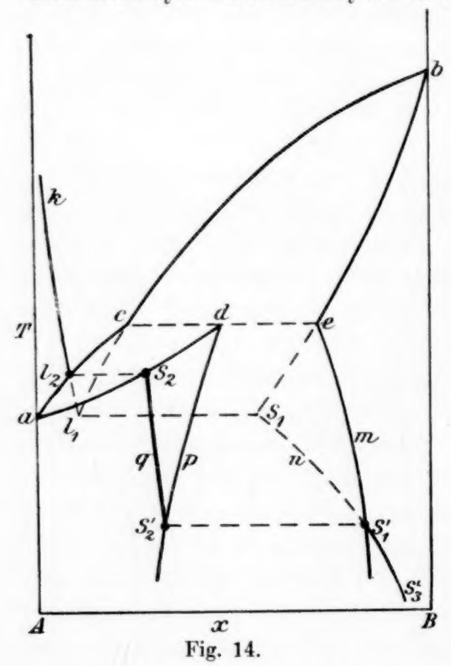


Fig. 14.

Für den Fall, dass B ein Polymeres von A ist, und beide Stoffe im festen Zustande nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, müssen wir zu dem Schluss gelangen, dass die T,x-Figur ist, wie in Fig. 14 angegeben ist, wo also die Dreiphasentemperatur zwischen den Schmelztemperaturen der Pseudokomponenten liegt.

Überall enthält nun die feste Phase mehr von dem Polymeren, als die koexistierende flüssige Phase, und tritt nun in dem unären System ein Übergangspunkt auf, dann soll der Lauf der innerlichen Gleichgewichtslinie sein, wie von kl_2, S_2S_2' und $S_1'S_3'$ angegeben wird.

Begegnete die Linie kl_2 der Schmelzlinie von B, dann würde nur Monotropie möglich sein, weil bei Enantiotropie eine Umkehrung des Wärmezeichens stattfinden müsste, welches hier in hohem Masse unwahrscheinlich ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 129 (1903).

[2]) Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 25. Juni 1910, S. 272.

Experimentelle Bestätigung der aufgestellten Theorie.

I.

Es leuchtet ein, dass diese Theorie fördert, dass jeder Stoff, welcher einen Übergangspunkt besitzt, zwei oder mehr verschiedene Molekülarten enthält, welche bei jeder Temperatur miteinander im Gleichgewicht sind.

Nehmen wir z. B. HgJ_2, eine Verbindung, deren rote Modifikation bei 127° in eine gelbe übergeht, dann müssen wir hier also zwei verschiedene Molekülarten annehmen, welche in der roten Modifikation in andern Konzentrationsverhältnissen miteinander im Gleichgewicht sind als in der gelben.

Das Studium dieses Stoffs, welches gemeinschaftlich mit Herrn S. C. Bokhorst unternommen wurde, hat nun zu einem äusserst merkwürdigen Resultat geführt[1]).

Dass sich herausstellen sollte, dass dieser Stoff bei schnellem Arbeiten seinen binären Charakter zeigen sollte, wurde erwartet; dass sich hier aber der Fall vorfand, welchen ich vorher unter die Ausnahmen rechnen zu müssen glaubte, das war in hohem Masse überraschend.

Um der Klarheit willen werde ich die beobachteten Erscheinungen an der Hand der schematischen Fig. 15 besprechen, wo gelbes HgJ_2 an der α-Seite und rotes HgJ_2 an der β-Seite liegt.

Fig. 15.

Während die rote Phase bei 127° in die gelbe übergeht, welch letztere bis ca. 180° intensiv gelb gefärbt bleibt, konnten wir bei fortgesetzter Erhitzung beobachten, dass diese Phase, anfangs kaum sichtbar, aber später sehr deutlich fortwährend mehr rot gefärbt wurde, um sich bei dem Schmelzpunkt 255·3° in eine dunkel gefärbte Flüssigkeit zu verwandeln. Diese Erscheinung,

[1]) Loc. cit.

welche sich auch bei sehr langsamer Temperatursteigerung beobachten lässt, wurde auf verschiedene Weise mit dem unbewaffneten Auge und mittels des Mikroskops studiert, wobei sich herausstellte, dass diese Farbenänderung kontinuierlich verläuft, und also nicht einem zweiten Übergangspunkt zugeschrieben werden kann.

Diese kontinuierliche Farbenänderung in ein kleines Temperaturtrajekt schien also darauf hinzuweisen, dass die Linie für die festen innerlichen Gleichgewichte oberhalb des Übergangspunktes anfangs senkrecht aufwärts geht, um sich nachher stark nach der roten Seite umzubiegen und dicht an der Achse der roten Modifikation der Mischkristallinie des pseudobinären Systems zu begegnen.

Da diese innerliche Gleichgewichtslinie die T, x-Figur also über ein grosses Konzentrationstrajekt zu durchlaufen scheint, deutete dieses Verhalten schon auf ein oben geschlossenes Entmischungsgebiet in das pseudobinäre System und zugleich auf eine kontinuierliche Mischkristalllinie *acb*.

Um diesen Schluss näher zu untersuchen, wurden folgende Versuche unternommen mit HgJ_2, welches sich in dünnwandigen engen Kapillaren oder in kleinen Reagenzzylindern befand.

Das HgJ_2 wurde in diesen Röhrchen in einem Schmelzapparat zu einer bestimmten Temperatur oberhalb des Übergangspunktes erhitzt und dann plötzlich in ein Ölbad eingesenkt, dessen Temperatur niedriger, aber doch noch oberhalb des Übergangspunktes gelegen war.

Die Überlegung, welche uns zu diesen Experimenten führte, war die folgende. Ist es möglich, die Abkühlung so schnell stattfinden zu lassen, dass das innerliche Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, dann muss der pseudobinäre Charakter zutage treten, und wird der Stoff in das Entmischungsgebiet kommen und sich entmischen. Setzen wir voraus, dass wir von dem innerlichen Gleichgewicht p ausgehen und dann plötzlich abkühlen, wobei der Stoff nicht der Gleichgewichtslinie, sondern der Linie pS_3 folgt, dann wird sich neben der gelben Phase S_3 die rote Phase S_4 bilden, und die Farbe des Stoffs wird sich von Gelb in Rot verwandeln.

Wir haben dann aber in Wirklichkeit ein Zweiphasensystem, das stark metastabil ist, so dass dieser Zustand sich bald transformieren wird in den stabilen Zustand, welcher auf der Linie Sps_1 gelegen ist.

Gehen wir aber von dem innerlichen Gleichgewicht q aus, das rechts von dem kritischen Mischungspunkt gelegen ist, dann wird bei schneller Abkühlung die Entmischungslinie bei S_5 erreicht, und neben der roten Phase S_5 wird die Phase S_6 auftreten, welche eine gelbe

Farbe besitzt. Dieses Zweiphasensystem ist aber metastabil und verwandelt sich nach kurzer Zeit plötzlich in den stabilen Zustand, der auch wieder auf der Linie $Sp S_1$ gelegen ist.

Das Experiment lehrte nun, dass, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, alle diese Erscheinungen sich mit grosser Schärfe realisieren liesen, und dass ausserdem schon festgestellt werden konnte, dass der Mischungspunkt k oberhalb 147° liegt.

Temperatur HgJ_2	Plötzlich abgekühlt bis zur Temperatur	Bemerkungen
200°	130°	Keine Entmischung zubeobachten.
205	130	Entmischung: die rote Phase erscheint, ist aber nach wenigen Sekunden schon wieder verschwunden, und die ganze Masse ist nachher wieder gelb gefärbt.
207	130	Dieselbe Erscheinung.
210	130	Dieselbe Erscheinung.
212	130	Dieselbe Erscheinung.
215	130	Dieselbe Erscheinung.
225	130	Entmischung; aber jetzt entsteht eine gelblich gefärbte Phase, und nach wenigen Sekunden ist die ganze Masse intensiv gelb.
230	130	Dieselbe Erscheinung.
212	140	Entmischung; die rote Phase tritt auf, ist aber nach wenigen Sekunden schon wieder verschwunden, und die ganze Masse ist nachher wieder gelb gefärbt.
212	145	
212	147	Keine Entmischung beobachtet.

Während aus diesen Versuchen folgt, dass die T, x-Figur des Systems HgJ_2 oberhalb des Übergangspunktes schematisch richtig angegeben ist, blieb noch die Frage zu beantworten, wie der übrige Teil unterhalb des Übergangspunktes aussieht. Da das Gleichgewicht sich aber bei Temperaturen unterhalb 100° mit extremer Langsamkeit einstellt, kann die Antwort in dieser Mitteilung noch nicht gegeben werden[1]).

In den gestrichelten Linien unterhalb des Übergangspunktes ist daher nichts anderes als eine Vermutung zu sehen. Dieser Mangel an Sicherheit unterhalb des Übergangspunktes ist hier aber von untergeordneter Bedeutung, weil die beobachteten Erscheinungen bei höhern Temperaturen einen sichern Beweis liefern für die Richtigkeit der Theorie. Bevor wir den Stoff HgJ_2 verlassen, will ich noch darauf hin-

[1]) Taucht man ein Röhrchen mit rotem HgJ_2 in flüssige Luft, dann verändert sich die Farbe in Orange, aber diese Farbenänderung hat nichts mit einer Verschiebung des Gleichgewichts zu schaffen. Nimmt man eine Mischung von rotem und gelbem HgJ_2, und kühlt man diese bis $-190°$ ab, dann verwandelt sich die gelbe Farbe in Weiss und die rote in Orangegelb. Bei Erhitzung auf Zimmertemperatur findet man aber die heterogene Masse unverändert zurück.

weisen, dass, wenn man die Gleichgewichte nicht bei konstantem Drucke, sondern bei der variabeln Dampfspannung betrachtet, in die T, x-Figur auch noch Dampflinien gezeichnet werden müssen, welche an der Seite des gelben HgJ_2 liegen, weil sich aus dem Dampf immer die gelbe Modifikation absetzt[1]).

Wenn wir uns weiter abfragen, ob die Literatur Resultate erwähnt, welche diese Theorie unterstützen, dann lautet die Antwort bejahend.

Hauptsächlich sind es die Resultate. welche bei dem Studium des Schwefels[2]) und des Phosphors[3]) erhalten wurden. In dem System Schwefel haben wir zwei verschiedene kristallinische Modifikationen und ausserdem noch eine dritte Modifikation S_μ, welche bis heute noch nicht im kristallinischen Zustande erhalten wurde.

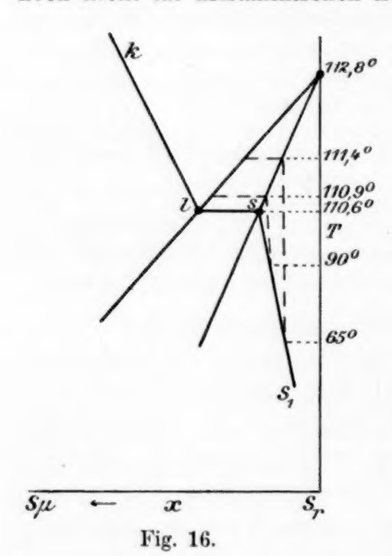


Fig. 16.

Betrachten wir vorläufig nur die T, x-Figur des Systems S_μ und rhombischen Schwefel S_2[4]) (Fig. 16), dann ist zu behaupten, dass für den unären Schmelzpunkt und für den Schmelzpunkt des rhombischen Pseudokomponenten bei Extrapolation **110·6**, bzw. **112·8**° gefunden wurde.

Weiter wurde festgestellt, dass, wenn man vom rhombischen Schwefel ausgeht, welcher sich bei **90**° ins Gleichgewicht gestellt hat, bei schnellem Aufwärmen ein Schmelzpunkt von **110·9**° erhalten würde, während der Schmelzpunkt **111·4**° betrug, wenn das innerliche Gleichgewicht sich bei $\pm$ 65° eingestellt hatte.

Diese Resultate, welche bis heute unerklärt dalagen, können jetzt die neue Theorie unterstützen, denn sie weisen mit grosser Deutlichkeit darauf hin, dass es sich hier um innerlich feste Gleichgewichte handelt, welche von der Linie SS_1 angegeben werden können, und also bei Temperaturerhöhung nach links läuft. Diese Linie zeigt ja, dass, je nachdem man bei schnellem Arbeiten von einem bei niedriger

[1]) Wahrscheinlich hat die Schmelzfigur *asbla* ein Minimum.

[2]) Kruyt, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908).

[3]) Cohen und Olie, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 1 (1910).

[4]) In der folgenden Abhandlung wird Schwefel bei den Stoffen mit drei kristallisierten Modifikationen behandelt.

Temperatur eingestellten innerlichen Gleichgewicht ausgeht, diese Phase bei einer höhern Temperatur zu schmelzen anfangen wird, welches auch beobachtet wurde. Die Linie für das innerliche Flüssigkeitsgleichgewicht läuft, wie schon gefunden wurde, auch nach links, so dass beide Gleichgewichtslinien dieselbe Richtung haben.

Schreiten wir jetzt zu dem Phosphor, so ist zu bemerken, dass wie Cohen und Olie schon erwähnten, die Experimente der Forscher Troost, Hautefeuille[1]), Lemoine[2]), Hittorf[3]) und auch diejenigen von den erstgenannten Forschern selbst darauf hinweisen, dass sich auch bei dem Phosphor feste innerliche Gleichgewichte zwischen weissem und violettem Phosphor vorfinden.

Betrachten wir die folgenden Resultate Cohens und Olies betreffend den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes:

Spez. Gew. des rohen Phosphors erhalten bei	550°	= 2·25
„ „ „ „ „ „ „	450	= 2·28
„ „ „ „ „ „ „	357	= 2·22
„ „ „ „ „ „ „	255	= 2·20
„ „ „ „ „ „ „	215	= 2·19

So könnte man, überlegend, dass das spez. Gewicht des weissen $P = 1{\cdot}82$ und dasjenige des violetten P auf ca. 2·34 gestellt werden kann, zu dem Schluss geführt werden, dass die Linie des innerlichen festen Gleichgewichtes bei Temperatursteigerung bis 450° nach der Seite des violetten Phosphors läuft.

Da eben aus den Experimenten Cohens und Olies hervorgeht, dass, falls roter Phosphor von einer höhern auf eine niedrigere Temperatur gebracht wurde, das spez. Gew. im allgemeinen nicht zurückging, ist es vollkommen sicher, dass sie keine Gleichgewichtszustände studiert haben, und dass wir aus den hier erwähnten Resultaten keinen Schluss ziehen dürfen betreffend des Laufes der Linie für das innerliche Gleichgewicht. Was aber die Existenz dieser innerlichen Gleichgewichte anbelangt, das ist eine unzweifelbare Tatsache.

Ist dieses aber unser Ausgangspunkt, und denken wir dann an die von Chapman[4]) beobachtete Erscheinung, dass roter Phosphor beim Schmelzen eine farblose Flüssigkeit gibt, also eine Flüssigkeit, die derjenigen des gelben Phosphors vollkommen ähnlich sieht, dann lässt sich

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **2**, 153 (1874) und Ann. Scient. Ecole Norm. [2] II, 266 (1868).

[2]) Ann. Chim. Phys. [4] **24**, 129 (1871).

[3]) Pogg. Ann. **126**, 193 (1865).

[4]) Journ. Chem. Soc. **75**, 743 (1899).

die T, x-Figur des pseudobinären und unären Systems schon in groben Zügen angeben.

In der Fig. 17 wurde vorausgesetzt, dass der rote Phosphor ein Polymeres der weissen Modifikation ist, und darum wurde aus den hier schon erwähnten Gründen kein Eutektikum gezeichnet. In der Fig. 17a ist dagegen ein Eutektikum gezeichnet, wobei also angenommen ist, dass roter und weisser Phosphor Isomeren sind.

In diesen Figuren ist, wie bald auffällt, die von Chapman beobachtete Erscheinung zum Ausdruck gebracht, denn die rote feste Phase wird, wenn zum unären Schmelzpunkt erhitzt, in die Flüssigkeit l_2 übergehen, welche ganz an der Seite des weissen Phosphors liegt. Weiter ist aus dieser Figur ersichtlich, dass geschmolzener gelber Phosphor ungefähr dieselbe Zusammensetzung besitzt als geschmolzener roter Phosphor, und dass geschmolzener gelber Phosphor unterkühlter flüssiger roter Phosphor ist, wie auch bei der alten Auffassung Bakhuis Roozebooms[1]) angenommen wurde[2]). Weiter will ich noch darauf hinweisen, was diese Theorie fördert, dass zwischen den Phosphormodifikationen nur quantitative Unterschiede bestehen, welches auch in der Tat aus den interessanten Untersuchungen Stocks und Gomolkas hervorgeht[3]).

Was schliesslich den von Lemoine zuerst beobachteten Rückgang der Dampftension von schnell erhitztem, rotem Phosphor anbelangt, sei noch folgendes zu erwähnen:

Setzen wir voraus, dass nebenstehende P, x-Figur 17b korrespondiert mit der schnell erreichten Temperatur t, welche nachher konstant gehalten wird. (Die Diskontinuität, welche in die Linien für die festen und Dampfphasen auftritt, ist hier absichtlich fortgelassen. Hat der Phosphor die Zusammensetzung x, und ist das Dampfvolumen sehr klein, dann werden die koexistierenden Phasen S und G und der Druck p sein, weil das System sich anfangs pseudobinär verhält. Ist nun der Lauf der Gleichgewichtslinien bei der betrachteten Temperatur wie in der Figur durch S_2, S_1 und G_1, G_2 angegeben, und sind also S_1 und G_1 die koexistierenden Phasen mit innerlichem Gleichgewicht, dann wird der Druck bei der Einstellung des innerlichen Gleichgewichts abnehmen müssen.

Ist das Dampfvolumen aber sehr gross, dann wird der Gehalt der festen Phase am weissen Phosphor während der Erhitzung bei t^0 stark

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre I_1, 170.

[2]) In der folgenden Abhandlung wird mit den Resultaten Jolibois [Compt. rend. **149**, 257 (1909) und **151**, 382 (1910)] Rechnung getragen werden.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4510 (1909).

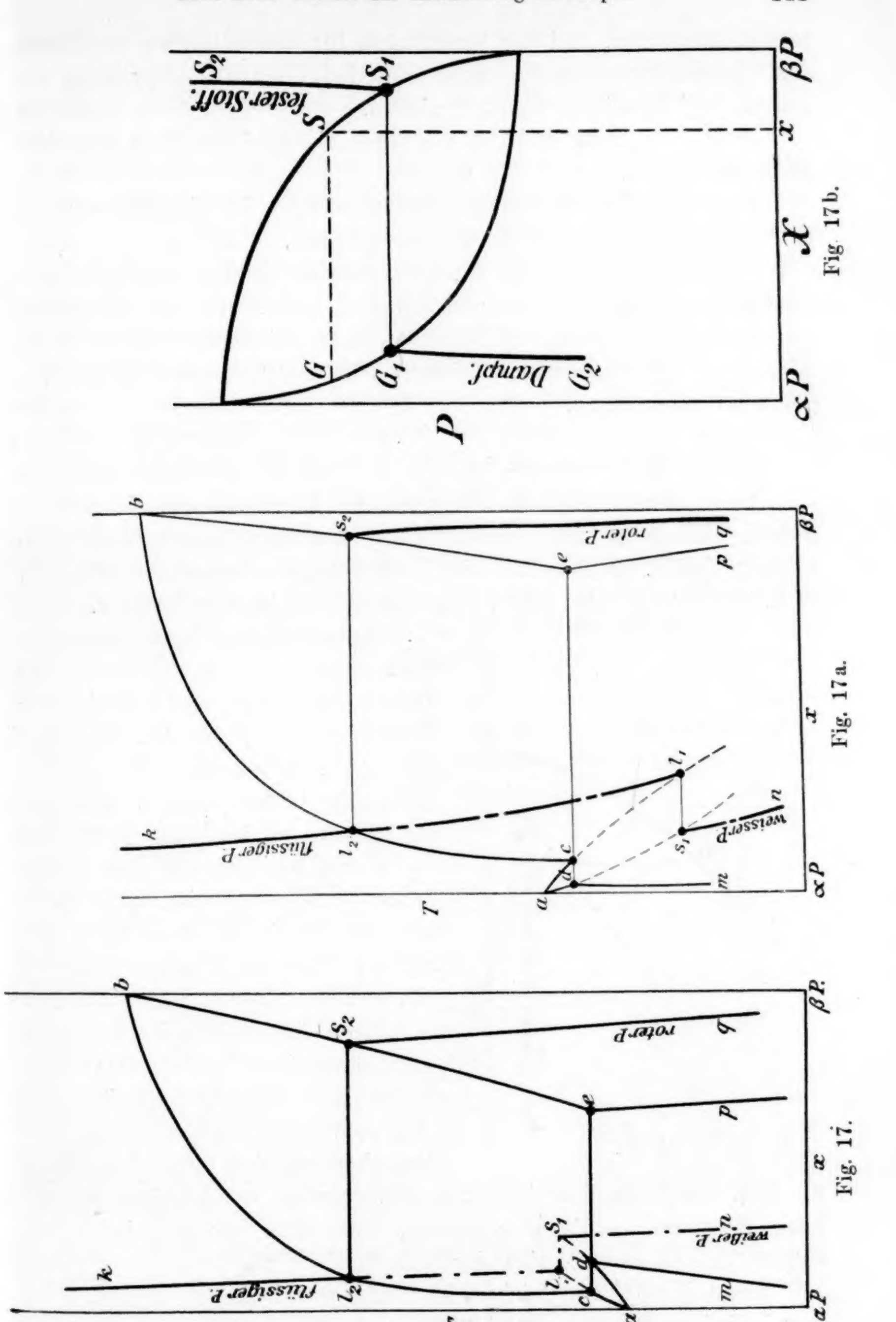


Fig. 17.

Fig. 17 a.

Fig. 17 b.

abnehmen können, und der Druck kann für den Fall, dass das System sich pseudobinär verhält, selbst unterhalb der Dampfspannung des unären Gleichgewichts $G_1 \rightleftarrows S_1$ sinken.

Stellt sich dann nachher das innerliche Gleichgewicht ein, dann steigt der Druck.

Dass Lemoine eine Druckabnahme fand, beweist also nur, dass er mit einem kleinen Dampfvolumen arbeitete.

Dass Cohen und Olie ein spez. Gewicht fanden, das bei fortgesetztem Erwärmen wieder zurückging, beweist, dass sie mit einem grossen Dampfvolumen arbeiteten, so dass bei ihren Versuchen die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts unter Druckerhöhung stattgefunden haben muss.

Andere Erscheinungen im Lichte dieser Theorie betrachtet.

Ausgenommen von den hier genannten Erscheinungen gibt es noch andere, welche, im Lichte dieser Theorie betrachtet, eine rationelle Erklärung finden. Ich meine die Verzögerungserscheinungen für den Fall, dass diese nur beim schnellen Arbeiten auftreten.

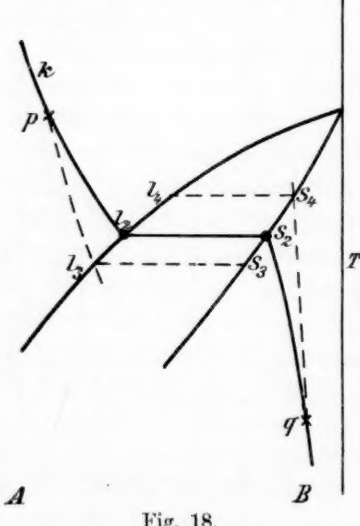


Fig. 18.

Betrachten wir dann erstens die Erscheinung der Unterkühlung oder Überschmelzung und diejenige der Übererstarrung für den Fall, dass diese allein bei schnellem Temperaturwechsel beobachtet werden, dann gibt Fig. 18 eine befriedigende Erklärung.

Gehen wir aus von dem innerlichen Flüssigkeitsgleichgewicht p, dann wird die Flüssigkeit bei schneller Abkühlung nicht der Gleichgewichtslinie pl_2, sondern einer andern Linie z. B. pl_3 folgen. Lässt die Flüssigkeit, welche unär metastabil ist, weil sie der Gleichgewichtslinie **nicht** gefolgt ist, sich auch noch weiter abkühlen, dann wird sie auch pseudobinär metastabil. Setzen wir hier, der Einfachheit halber, voraus, dass im pseudobinären System keine merkbare Verzögerung auftritt, dann wird der Stoff bei l_3 erstarren, und es scheidet sich der feste Stoff S_3 ab.

Dieses Zweiphasengleichgewicht des pseudobinären Systems ist aber in hohem Masse metastabil. Im unären System kann das Gleich-

gewicht zwischen Flüssigkeit und festem Stoff bei konstantem Druck nur bei einer Temperatur bestehen, und nun ist es eine Erfahrungstatsache, dass ein metastabiler Zustand wie derjenige des Systems $l_3 + S_3$ momentan aufgehoben wird.

So ist es eine bekannte Tatsache, dass eine übersättigte Lösung beim Kontakt mit dem Stoff, welcher sich abscheiden muss, damit das System stabil wird, im allgemeinen auch augenblicklich diesen Stoff absetzt.

Das metastabile Zweiphasengleichgewicht $l_3 + S_3$ verwandelt sich also in den stabilen Zustand $l_2 + S_2$, und weil dieser Prozess exotherm ist, steigt die Temperatur bis zu dem unären Schmelzpunkt.

Fangen wir mit dem festen innerlichen Gleichgewicht q an, dann bekommen wir gerade das entgegengesetzte, weil der Stoff dann bei schneller Erhitzung zu hoch schmilzt, wie schon bei dem rhombischen Schwefel beobachtet wurde.

Laufen die Linien der innerlichen Gleichgewichte wie in Fig. 19, dann kann die Flüssigkeit bei schneller Abkühlung zu früh zu erstarren anfangen, und der feste Stoff bei schnellem Aufwärmen zu früh anfangen zu schmelzen, und wir sehen also, dass auch eine vollkommene reine Substanz ein Erstarrungs- oder Schmelztrajekt besitzen kann, welches bei organischen Substanzen, die sich wie bekanntlich im allgemeinen langsam im Gleichgewicht stellen, vermutlich oft stattfindet.

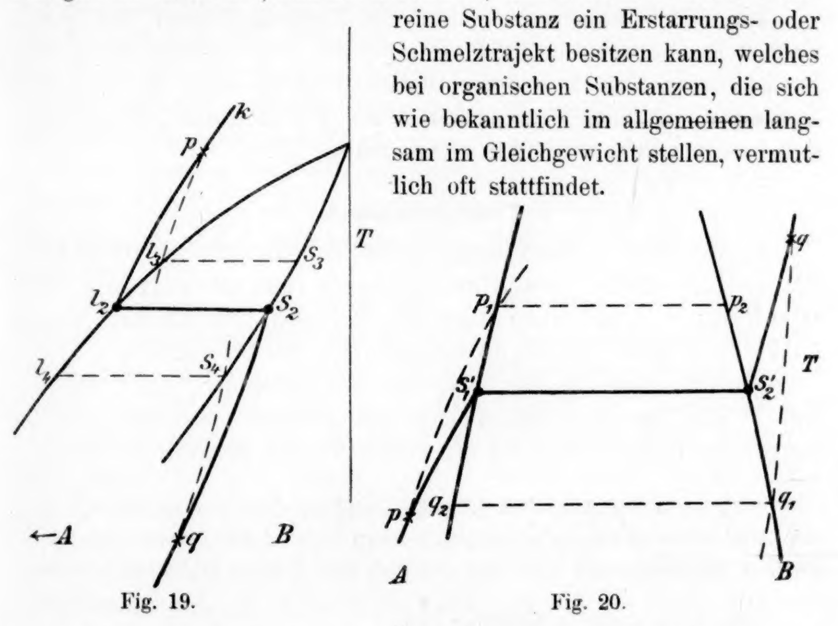


Fig. 19. Fig. 20.

Was die Verzögerungen bei dem Übergangspunkt anbelangt, sind auch diese im Lichte dieser Theorie leicht zu verstehen; Fig. 20, welche sich auf diesen Fall bezieht, ist ohne weiteres verständlich.

Zum Schluss will ich noch erwähnen, dass diese Theorie die erste plausible Erklärung der Metastabilität der Metalle gibt.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Abkühlung der erstarrten Masse meist in der Art stattfindet, dass das innerliche feste Gleichgewicht der Temperatur nicht folgen kann, und dieses ist eine der Ursachen, warum die Metalle, wie wir diese in die Hände bekommen, sich beinahe immer in einem metastabilen Zustande befinden.

Weiter muss ich ausdrücklich darauf hinweisen, dass, für den Fall man ein Metall hat, das sich in innerlichem Gleichgewicht befindet, und dieses Metall einer Bearbeitung unterwirft, der notwendige Erfolg dieser sein wird, dass das Metall metastabil wird, weil bei stabilem Gleichgewicht eine Druckänderung im allgemeinen eine Verschiebung des innerlichen Gleichgewichts mit sich führt, welche aber infolge des innerlichen Widerstands gar nicht auftritt, oder zufolge der kleinen Transformationsgeschwindigkeit erst nach sehr langer Zeit stattfinden wird.

In diesem Umstand sehe ich dann auch eine der Ursachen der allgemein bekannten Erscheinung, dass zwei Stücke desselben Metalles beinahe niemals vollkommen identisch sind.

Die hier besprochenen metastabilen Zustände können nun, wie so viele andere, durch verschiedene Einflüsse, wie Temperaturerhöhung, Erschütterung, Kontakt mit dem stabilen Zustande usw. in den stabilen Zustand übergeführt werden, wobei die stattfindende Transformation sich in einer Rekristallisation offenbaren kann[1]).

Zusammenfassung.

Es wurde eine neue Theorie der Erscheinung Allotropie gegeben, woraus hervorgeht, dass Enantiotropie und Monotropie Entmischung in dem festen Zustande bedeuten, und dass heterogene Allotropie immer homogene Allotropie mit sich bringt.

Weiter wurde gezeigt, dass das Verhalten der Stoffe HgJ_2, S und P die Theorie bestätigt, und dass gewisse Verzögerungserscheinungen im Lichte dieser Theorie eine rationelle Erklärung finden.

---

[1]) Es ist zu erwarten, dass diese Metastabilität nicht nur beobachtet werden soll bei Metallen und Metallegierungen, sondern auch bei andern Stoffen, welche bei schneller Abkühlung und Erstarrung geschmolzener Masse gebildet worden sind.

Amsterdam, den 8. Dezember 1910.
Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.

Die P, T, x-Raumdarstellung vom System Äther–Anthrachinon[1]).

Von

A. Smits.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 11.)

Da der Typus Äther—Anthrachinon so oft vorkommt und die Raumfigur von den zu diesem System gehörigen Stoffen stark von der P, T, x-Darstellung von Bakhuis Roozeboom abweicht, schien es sehr wünschenswert, vom System Äther—Anthrachinon eine Raumfigur darzustellen.

Die Figuren 1, 2 und 3 geben nun diese P, T, x-Raumfigur von verschiedenen Seiten betrachtet wieder und werden dazu beitragen können, die Einsicht in das Eigentümliche von diesem System klar darzustellen. In Fig. 1 stellt die Fläche a, l, f, k, s, h, g den p, x-Durchschnitt dar, welcher mit der kritischen Temperatur der Komponente Äther übereinstimmt, der links gedacht ist.

Der Punkt a gibt den kritischen Druck von reinem Äther an während die Linie al die Anthrachinon enthaltenden ungesättigten Flüssigkeiten angibt, welche mit den Dämpfen auf der Linie ag koexistieren.

Die Dreiphasendrucklinie gls, auf welcher das Gleichgewicht zwischen Dampf g, gesättigter Flüssigkeit l und festem Anthrachinon s liegt, bildet die obere Grenze des Zweiphasengleichgewichts zwischen festem Anthrachinon und Dampf, von welchen die Dampfphasen auf der Dampflinie $h\,g$ und die damit koexistierenden festen Phasen auf h, s liegen.

Zugleich ist die Linie g, l, s die untere Grenze vom Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit uud festem Anthrachinon, ebenso wie von demjenigen zwischen Flüssigkeit und Dampf, und hier gibt $l\,f$ oder die Schmelzisotherme die Flüssigkeitsphasen und $s\,k$ die festen Phasen an.

Die Linien $h\,g$ und $l\,f$ sind zwei Zweige von einer und derselben Kurve, welche zwischen g und l ein zum Teil metastabiles, zum Teil

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 193 (1905); **52**, 587 (1905).

stabiles Zwischenstück enthält. Will man einen Namen für die ganze Kurve, so ist Löslichkeitsisotherme zu empfehlen.

Gehen wir jetzt nach höhern Temperaturen, d. h. in eine Richtung senkrecht auf den soeben erwähnten p, x-Durchschnitt nach hinten, so besteht die wichtigste Änderung darin, dass die Linien $l\,a$ und $g\,a$ kontinuierlich ineinander übergehen, und dass das Flüssigkeit—Dampfgebiet sich ein wenig nach rechts verschiebt, da die Dampf- und Flüssigkeitspunkte g und l sich nach grössern Anthrachinonkonzentrationen bewegen. Der Punkt, wo der kontinuierliche Übergang zwischen

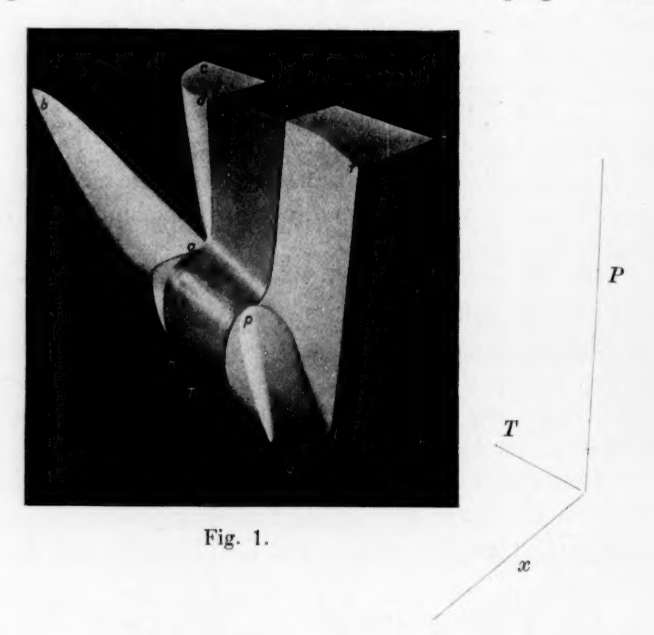


Fig. 1.

Flüssigkeit und Dampf stattfindet, liegt auf der Faltenpunktskurve a, p, q, b, welche den kritischen Punkt von Äther mit dem von Anthrachinon vereinigt und, über die Flüssigkeitsdampffläche laufend, die Punkte vom Maximumdruck in den verschiedenen p, x-Durchschnitten miteinander vereint.

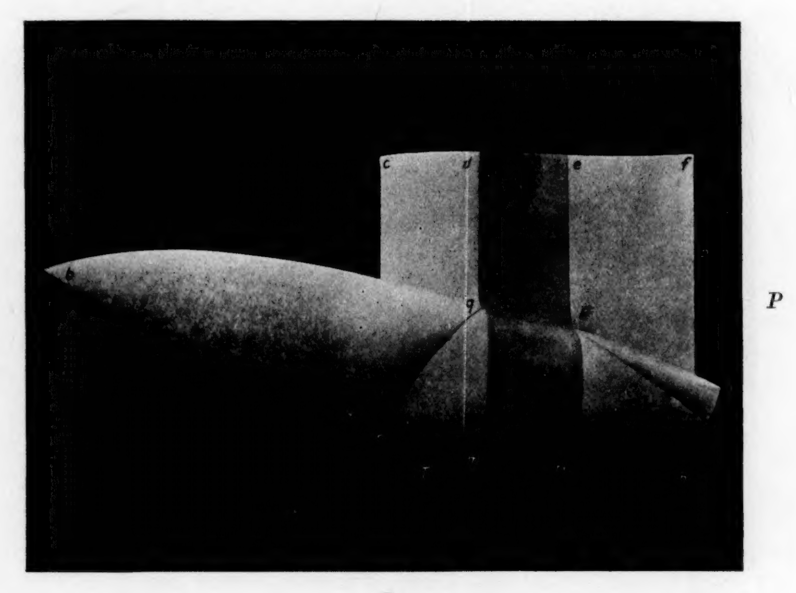
Der Dreiphasenstreif für $G + L + S_B$, welcher gebildet wird von der aufeinanderfolgenden Dreiphasendrucklinie $g\,l\,s$, läuft anfangs bei Temperaturerhöhung nach höherm Drucke, um schliesslich wieder zu fallen und in den Tripelpunkt von B zu enden.

Wie Fig. 2 deutlich zeigt, befindet sich das Eigentümliche vom System Äther—Anthrachinon hierin, dass die Faltenpunktskurve den Dreiphasenstreif in dem Punkte p und q begegnet.

Fig. 2 zeigt nämlich das Photogramm von der Raumfigur gesehen in der Richtung von der x-Achse.

Die Linie hr ist die Dampfspannungslinie von festem B; r ist der Tripelpunkt und rb die Dampfspannungslinie von flüssigem B, welche in dem kritischen Punkt b endet.

Die Linien gp und qr sind die Projektionen von dem unterbrochenen Dreiphasenstreif auf der P, T-Fläche, und zwischen den Punkten a und p und q und b befinden sich die zwei Zweige von der Faltenpunktskurve, welche zwischen p und q metastabil ist.



P

T

Fig. 2.

Betrachten wir einfachheitshalber vorläufig nur den Punkt p, so ist zu bemerken, dass in diesem Punkt drei merkwürdige Punkte vom Dreiphasengleichgewicht $G + L + S_B$ zusammenfallen, nämlich der Faltenpunkt, der Dampfpunkt g und der Flüssigkeitspunkt l.

In diesem Punkte p zeigt also eine gesättigte Lösung die kritische Erscheinung, und wenn das Gemisch mehr B enthält, wie mit dem Punkte p übereinstimmt, so wird bei der Temperatur von diesem Punkte die genannte kritische Erscheinung auftreten, bei Anwesenheit von festem B. Ganz dasselbe haben wir jetzt für den zweiten kritischen Endpunkt q.

Oberhalb der Temperatur vom Punkte p kann festes $\boldsymbol{B}$ allein koexistieren mit einer fluiden Phase, und die eigentümlich gebogene

Fläche *npedqm* gibt die fluiden Phasen an, welche bei verschiedenen Temperaturen und Drucken mit festem *B* im Gleichgewicht sein können. Der obere Teil *pedq* geht kontinuierlich über in die Schmelzfläche *lfep* und *qdcr* (Fig. 2), indem der untere Teil die Dampfflächen *hgpn* und *mqr* kontinuierlich miteinander verbindet. Wir sehen jetzt noch deutlicher wie soeben, dass *p* und *q* ganz miteinander übereinstimmen, nur mit diesem Unterschied, dass, was man bei *p* bei Temperaturerhöhung beobachtet, bei *q* bei Temperatursinkung stattfindet. So zeigt Fig. 1 also, dass die kontinuierliche Flüssigkeit—Dampfoberfläche bei *p* endet, um bei *q* wieder anzufangen.

Weiter muss noch erwähnt werden, dass die Schmelzlinie von *B* unterhalb des Dampfdruckes, in normalen Fällen bei höherer Temperatur nach höhern *B*-Konzentrationen läuft.

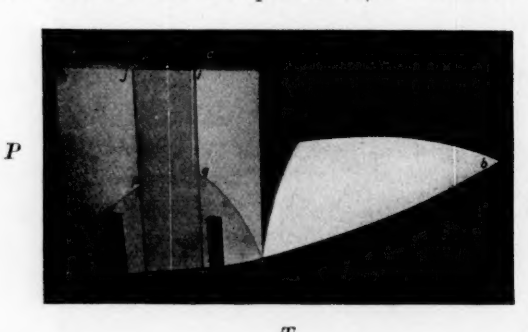


Fig. 3.

Da nun unterdessen bei *p* eine gesättigte Lösung identisch wird mit dem koexistierenden Dampfe, soll die Schmelzlinie *lp* (Fig. 1) in *p* kontinuierlich in die Dampflinie *gp* übergehen, und demzufolge wird die Schmelzlinie sich nach links umbiegen, wodurch die Erscheinung der retrograden Löslichkeit entsteht.

So wie aus Fig. 1 ersichtlich, bekommen wir, derselben Ursache zufolge bei *q* das Retrograde in der Dampflinie. Eine andere merkwürdige Erscheinung, welche Fig. 1 ebenso zeigt, ist diejenige der retrograden Kondensation und der retrograden Erstarrung.

Es leuchtet ein, dass, wenn wir vom Punkte *a* ausgehend, eine vertikale Berührungsfläche rollen lassen in die Richtung von der Temperaturachse, diese Berührungsfläche zuerst einige Zeit die Dampffläche von der kontinuierlichen Flüssigkeit—Dampfoberfläche berührt; aber bevor die Temperatur vom Punkte *p* erreicht ist, ist eine Änderung eingetreten. Die genannte Dampffläche wird losgelassen, und die Berührung findet jetzt statt an der Dampffläche von festem *B*. Der Übergang findet aber statt in dem Augenblick, wenn beide Dampfflächen berührt werden, was auf eine doppelte retrograde Erscheinung hinweist.

Dieses beweist also, dass sich zuerst allein die Erscheinung der

retrograden Kondensation beobachten lässt. Bei einer höhern Temperatur aber tritt sowohl die Erscheinung der retrograden Kondensation als diejenige der retrograden Erstarrung auf, und bei noch höherer Temperatur bekommen wir nur die Erscheinung der retrograden Erstarrung. Das hier Erwähnte gilt gleichfalls für die Umgebung von q, aber hier verläuft die Erscheinung wieder in umgekehrter Folge. Von q ausgehend, bekommen wir bei Temperaturerhöhung zuerst retrograde Erstarrung und zunächst retrograde Kondensation.

Zwischen p und q bleibt die Erscheinung des retrograden Erstarrens bestehen (dieses ist gefunden bei Äther—Anthrachinon, aber hat sich theoretisch nicht notwendig gezeigt), und dies ist die Ursache, warum die Oberfläche für das Gleichgewicht zwischen festem B und fluidem eine solche eigentümliche Form hat.

Weiter kann man aus Fig. 1 ersehen, dass die Löslichkeitsisotherme bei der Temperatur von p eine etwas andere Gestalt hat, als diejenige von q; dieses ist ganz in Übereinstimmung mit der Beobachtung. Es zeigte sich nämlich, dass der nach rechts laufende Teil von der Linie pe viel grösser war als in der Linie qd. Der Verlauf der Schmelzlinie unter den Dampfdruck weist darauf hin, dass die Schmelzlinie bei einem Drucke höher als derjenige, übereinstimmend mit dem höchsten Dreiphasendruck, eine Gestalt haben wird, wie von der Linie $cdef$ angegeben ist; diese Schmelzkurve zeigt zwei vertikale Berührungslinien[1]).

Zum Schluss sei noch die Aufmerksamkeit gelenkt auf Fig. 3, welche die Hinterseite von Fig. 2 zu sehen gibt, oder lieber die Raumfigur von der Seite der Komponente B und wohl ein wenig aus der Höhe besehen, so dass die Schmelzlinie $cdef$ deutlich hervortritt. Die Punkte p und q bedeuten hier die Projektion dieser Punkte auf der P, T-Fläche.

---

[1]) Das Studium dieser Frage ist schon angefangen.

Bemerkung. Ich will diese Gelegenheit benutzen, zu erwähnen, dass sich herausgestellt hat, dass das Essentielle meiner Publikation: „Die p, t, x-Raumfigur für ein System von zwei Komponenten, welche in der festen oder flüssig-kristallinischen Phase in allen Verhältnissen mischbar sind" [Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 464 (1909)], schon in einer mir damals unbekannten Publikation Bakhuis Roozebooms: „Sur l'équilibre des cristaux mixtes avec la phase vapeur" [Arch. Néerl. Serie II, T. V, 360 (1900)] beschrieben worden ist.

Anorg. Chem. Laboratorium der Universität
Amsterdam, Sept. 1909.

Zur Thermodynamik der kondensierten dispersen Systeme.

Von

P. Pawlow.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 11. 10.)

1. Über die Oberflächenenergie.

1. Die Oberflächenenergie ist, laut der Terminologie von J. W. Gibbs, ein Energieüberschuss bei einem infolge der Unstetigkeitsfläche nicht homogenen Körper über die Energie des idealen, vollkommen homogenen Körpers.

Bei der Lösung der Fragen, die das Gleichgewicht der Kapillarsysteme berühren, spielt die volle oder freie Oberflächenenergie die Rolle eines Potentials.

Die Oberflächenenergie einer Oberflächeneinheit ε_s oder die Oberflächendichte der Energie wird durch die Gleichung von Gibbs mit andern Grössen verbunden, die den Zustand der Körperoberfläche charakterisieren[1]):

$$\varepsilon_s = t\,\eta_s + \gamma + \mu_1 \Gamma_1 + \mu_2 \Gamma_2 + \mu_3 \Gamma_3 + \cdots$$

Hier ist t die Temperatur, η_s die Entropie einer Oberflächeneinheit, γ die Oberflächenspannung oder im allgemeinen Fall die Arbeit der Bildung einer Oberflächeneinheit, Γ_1, Γ_2, Γ_3 die Oberflächendichten der Massen, μ_1, μ_2, μ_3 die Potentiale der Oberflächenmassen.

Wenn man die Trennungsfläche zwischen den Phasen so durchführt, dass die Oberflächendichte der einen Substanz gleich Null werden soll, so ist[2]):

$$\varepsilon_s = t\,\eta_s + \gamma + \mu_1 \Gamma_1 + \mu_3 \Gamma_3 + \cdots.$$

2. Die freie Oberflächenenergie einer Oberflächeneinheit $\varkappa$ oder die Oberflächendichte der freien Energie hat die Gestalt:

$$\varkappa = \varepsilon_s - t\,\eta_s = \gamma + \mu_1 \Gamma_1 + \mu_2 \Gamma_2 + \cdots.$$

---

[1]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, S. 271.

[2]) Loc. cit. S. 369.

Aus dieser Formel ist zu ersehen, dass die Oberflächenspannung γ die Rolle der freien Oberflächenenergie in dem Falle spielen kann, wenn die Oberflächendichten gleich Null oder konstant sind.

In den wichtigsten Problemen der Kapillarchemie, die mit der Adsorption der Substanz verbunden sind, spielt die Oberflächenspannung die Rolle der freien Energie nicht.

Durch den Ausdruck „Oberflächenenergie" bezeichnet man häufig die Oberflächenspannung oder das Produkt aus derselben mit der Oberfläche des Körpers.

Da die Oberflächenenergie und die Oberflächenspannung eine verschiedene physikalische Bedeutung haben, so kann die Anwendung des einen und desselben Ausdrucks zu Missverständnissen führen. Es ist daher in der Kapillarchemie eine fixierte Terminologie im Sinne der Definitionen von Gibbs erwünscht.

3. Je nach den Zeichen der Oberflächenspannung und der Oberflächendichte kann $\varkappa$ positiv oder negativ sein.

Um diesen Satz anschaulich zu machen, will ich den Ausdruck $\varkappa$ für zwei chemisch homogene Phasen aufschreiben:

$$\varkappa = \gamma + \mu_1 \Gamma_1 .$$

Es sei $\gamma > 0$. Wenn $\Gamma_1 > 0$ ist, d. h. wenn in der Unstetigkeitsfläche zwischen den Phasen eine Verdichtung der Substanz im Vergleich zu den innern Phasenmassen stattfindet, so ist $\varkappa > 0$; ist aber $\Gamma_1 < 0$, d. h. ist die Dichte der Substanz in der Unstetigkeitsfläche geringer, als in den innern Phasenmassen, so kann $\varkappa$ positiv oder negativ sein.

Es kann aber γ negativ sein. Dieser von K. Maxwell ausgesprochene Gedanke fand seine äusserst geglückte Anwendung für die Charakteristik der Kolloidsysteme in den Arbeiten von F. G. Donnan[1]) und Wo. Ostwald[2]).

Es sei $\gamma < 0$. Ist $\Gamma_1 < 0$, so ist $\varkappa$ negativ. Wenn $\Gamma_1 > 0$ ist, kann $\varkappa$ positiv oder negativ sein.

Das Vorzeichen und die Grösse der Oberflächenspannung und der Oberflächenmasse hängt bei gegebenem p und T von der chemischen Natur der sich berührenden Phasen ab. Wenn man daher eine und dieselbe Phase in Berührung mit verschiedenen Medien bringt, so kann die freie Energie $\varkappa$, indem sie ihre Grösse ändert, sowohl einen positiven als auch einen negativen Wert erhalten.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 735 (1901); **46**, 197 (1903).

[2]) Grundriss der Kolloidchemie, S. 129ff.

2. Über den Dispersitätsgrad einer Phase im Zustande des stabilen Gleichgewichts.

I.

1. Der Zustand der grössten Stabilität einer Phase wird bei gegebenen p und T durch die kleinstmögliche Quantität freier Oberflächenenergie charakterisiert, die auf deren Masseneinheit entfällt. Wenn folglich σ die spezifische Phasenoberfläche $\left(\sigma = \frac{s}{m}\right)$ bezeichnet, so haben wir, als Bedingung für den stabilsten Zustand derselben, $\varkappa\sigma = \text{Minimum}$.

Der Dispersitätsgrad der Phase im Zustande der grössten Stabilität hängt von dem Veränderungsgesetz von $\varkappa$ bei der Grössenveränderung der spezifischen Oberfläche σ ab.

2. Wollen wir zuerst das System betrachten, für welches $\varkappa > 0$ ist.

a. Wenn $\varkappa$ von der Grösse der spezifischen Phasenoberfläche nicht abhängt, d. h. wenn $\frac{\partial \varkappa}{\partial \sigma} = 0$ ist, so ist offenbar, bei minimaler der Masse bei gegebenen p und T eigener spezifischer Oberfläche $\varkappa\sigma =$ Minimum.

b. Wenn $\frac{\partial \varkappa}{\partial \sigma} > 0$ ist, so ist ebenfalls bei minimaler spezifischer Oberfläche $\varkappa\sigma = \text{Minimum}$.

c. Ist $\frac{\partial \varkappa}{\partial \sigma} < 0$, d. h. wenn mit dem Zunehmen der spezifischen Oberfläche die freie Oberflächenenergie abnimmt, so hat die Phase bei stabilstem Gleichgewicht keine minimale Oberfläche.

Die Fälle a und b entsprechen den am häufigsten vorkommenden Gleichgewichtszuständen undisperser, flüssiger und fester Phasen.

Systeme mit positiver freier Oberflächenenergie besitzen also im Zustande der maximalsten Stabilität entweder eine minimale spezifische Oberfläche oder eine Oberfläche, die grösser als die minimale ist.

Wenn die Phase bei $\varkappa > 0$ eine sehr grosse spezifische Oberfläche hat, so befindet sie sich in wenig stabilem, fein dispersem Zustande.

3. Wollen wir das System betrachten, für welches $\varkappa < 0$ ist.

a. Wenn $\frac{\partial \varkappa}{\partial \sigma} = 0$ ist, d. h. wenn die Oberflächendichte der freien Energie von der spezifischen Oberfläche nicht abhängt, so ist es klar, dass die Bedingung $\varkappa\sigma = \text{Minimum}$ nur dann sich verwirklicht, wenn σ das für die in Betracht gezogene Masse mögliche Maximum erreicht.

b. Ist $\frac{\partial \varkappa}{\partial \sigma} < 0$, d. h. nimmt $\varkappa$ mit dem Zunehmen der spezifischen Oberfläche ab, so wird die Bedingung $\varkappa\sigma$ = Minimum ebenfalls bis σ = Maximum erfüllt.

c. Ist $\frac{\partial \varkappa}{\partial \sigma} > 0$, d. h. nimmt $\varkappa$ mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche zu, so wird die Bedingung $\varkappa\sigma$ = Minimum bei sehr grossem (aber nicht maximalem) σ erfüllt.

Eine Substanz, die in Berührung mit einem Medium gebracht wird, für das $\varkappa < 0$ ist, erlangt also den Zustand der grössten Stabilität in dem Fall, wenn deren spezifische Oberfläche eine sehr bedeutende Grösse erreicht. In diesem Fall besteht die Phase aus einer sehr grossen Zahl sehr kleiner Teilchen, d. h. sie befindet sich im Zustande hochdisperser Verstaubung.

Umgekehrt: alle stabilen hochdispersen Systeme, wie z. B. die kolloiden Systeme oder anisotrope Flüssigkeit, werden durch die Bedingung $\varkappa < 0$ charakterisiert.

II.

Wenn also für zwei sich berührende Medien $\varkappa < 0$ ist, so verwirklicht sich das stabilste Gleichgewicht, wenn die Trennungsfläche entweder die grösstmögliche oder eine sehr bedeutende Grösse erreicht.

Wenn aber die sich berührenden Phasen eine positive Grenzenergie besitzen ($\varkappa > 0$), so erscheinen sehr grosse Grenzoberflächen als Bedingung eines am wenigsten stabilen Gleichgewichts.

Vorliegender Artikel hat zum Zweck, die stabilen und wenig stabilen Systeme von hohem Dispersitätsgrad (σ ist kein Minimum) zu untersuchen.

Wenig stabile kristallinische Systeme ($\varkappa > 0$) habe ich schon, hauptsächlich in bezug auf ihre kristallographischen Eigenschaften, untersucht[1]). In vorliegendem Artikel will ich dieselben mit Rücksicht auf den Einfluss des Dispersitätsgrades auf deren Gleichgewicht untersuchen.

Da nun der kristallographische Charakter der Individuen kein ausgesprochenes Interesse beansprucht, so will ich $\varkappa$, der Einfachheit halber, als isotrop annehmen.

Die ganze Arbeit besteht aus zwei Teilen:

Erster Teil. Wenig stabile, hochdisperse Systeme.

Zweiter Teil. Stabile einphasige, hochdisperse Systeme: $\mu\mu$-kristallinischer Zustand der Substanz.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 385 (1910).

Erster Teil.

3. Bildung von dispersen Niederschlägen in Lösungen.

1. Es möge eine Masse m_0 des Lösungsmittels in gesättigter Lösung eine Masse m_1 der Substanz A enthalten. Es befinde sich innerhalb der Lösung ein kristallinischer Niederschlag von derselben Substanz A. Die spezifische Berührungsfläche der Lösung mit dem Niederschlag bezeichnen wir durch σ. Für das Potential θ des Systems haben wir:

$$\theta = m(\Psi + \varkappa\sigma) + m_1 F_1 + m_0 F_0. \tag{1}$$

Die Gleichgewichtsbedingung für die kristallinische Phase mit der Lösung wird aber durch den Ausdruck:

$$\Psi + \varkappa\sigma - F_1 = 0 \tag{2}$$

gegeben, woraus wir:

$$\sigma = \frac{F_1 - \Psi}{\varkappa} \tag{3}$$

erhalten.

Bei gegebener Temperatur und Druck ist Ψ eine konstante Grösse, und F_1 ist eine Funktion von der Konzentration. Der Dispersitätsgrad der kristallinischen Phase, die sich im Gleichgewicht mit der Lösung befindet, ist folglich eine Funktion von der Konzentration der Lösung und der Oberflächendichte der freien Energie.

Wenn aus der gegebenen Lösung ein kristallinischer Niederschlag ausfällt, so kann letzterer, dem Gesetz der Umwandlungsstufen von W. Ostwald gemäss, als eine Phase betrachtet werden, die in wenig stabilem Gleichgewicht mit der Lösung sich befindet[1]).

Gleichung (3) dient daher auch, um die Abhängigkeit zwischen den Eigenschaften der Lösung und dem Dispersitätsgrade des aus derselben ausfallenden Niederschlags auszudrücken.

Indem wir die Konzentration h der Lösung verändern, verändern wir den Dispersitätsgrad des Niederschlags des Gleichgewichtssystems und umgekehrt.

Da F_1 in der Gleichung (3) mit dem Zunehmen der Konzentration zunimmt $\left(\frac{\partial F_1}{\partial h} > 0\right)$, so wächst der Dispersitätsgrad des Niederschlags mit der Erhöhung der Konzentration der Lösung.

2. Indem wir die Gleichung (2) nach h und σ differenzieren und

---

[1]) Über die Anwendung des Gesetzes von W. Ostwald auf sich kristallisierende Systeme vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 385 (1910).

darauf Rücksicht nehmen, dass $\varkappa\sigma$ eine Funktion von h und σ und F_1 eine Funktion von h ist, haben wir:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial h} = \frac{\frac{\partial F_1}{\partial h} - \frac{\partial(\varkappa\sigma)}{\partial h}}{\frac{\partial(\varkappa\sigma)}{\partial \sigma}}. \tag{4}$$

Gleichung (4) wird anschaulicher, wenn man in den rechten Teil derselben das Glied einführt, welches die Kristallisationswärme ϱ ausdrückt. Bezeichnen wir durch η die Entropie des Gleichgewichtssystems. Nach den Eigenschaften dieser Funktion erhalten wir aus Gleichung (1):

$$\eta = -\frac{\partial\theta}{\partial T} = \left\{ m\left[\frac{\partial\Psi}{\partial T} + \frac{\partial(\varkappa\sigma)}{\partial T}\right] + m_1\frac{\partial F_1}{\partial T} + m_0\frac{\partial F_0}{\partial T}\right\}.$$

Es ist aber $\frac{d\eta}{dm} = \frac{\varrho}{T}$. Folglich ist:

$$\frac{\varrho}{T} = -\left\{\frac{\partial\Psi}{\partial T} + \frac{\partial(\varkappa\sigma)}{\partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T}\right\}.$$

Es verlaufe der bei der Temperaturveränderung mögliche Kristallisationsprozess ohne Veränderung des Dispersitätsgrades der kristallinischen Phase. Dann haben wir aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial T} + \frac{\partial(\varkappa\sigma)}{\partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T} = \left[\frac{\partial F_1}{\partial h} - \frac{\partial(\varkappa\sigma)}{\partial h}\right]\frac{\partial h}{\partial T}.$$

Es ist folglich:

$$\left[\frac{\partial F_1}{\partial h} - \frac{\partial(\varkappa\sigma)}{\partial h}\right]\frac{\partial h}{\partial T} = -\frac{\varrho}{T}.$$

Indem wir diese Gleichung mit Gleichung (4) gegenüberstellen, erhalten wir:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial h} = \frac{-\varrho}{T\left(\varkappa + \sigma\frac{\partial\varkappa}{\partial\sigma}\right)\frac{\partial h}{\partial T}}. \tag{5}$$

Für Fälle, wo $\frac{\partial\varkappa}{\partial\sigma} = 0$ ist, haben wir:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial h} = \frac{-\varrho}{\varkappa T\frac{\partial h}{\partial T}}. \tag{6}$$

3. Die Differentialgleichung (6) drückt die Abhängigkeit zwischen der Konzentration der Lösung und dem Dispersitätsgrad des ausgefallenen Niederschlags aus.

In derselben ist $\varkappa T$ positiv; die Grössen $-\varrho$ (die Auflösungswärme)

und $\frac{\partial h}{\partial T}$ haben alle bekanntlich gleiche Vorzeichen. Wir haben daher für alle Körper, unabhängig davon, ob die Löslichkeit mit der Temperaturerhöhung zunimmt $\left(\frac{\partial h}{\partial T} > 0\right)$ oder abnimmt $\left(\frac{\partial h}{\partial T} < 0\right)$, $\frac{\partial \sigma}{\partial h} > 0$, d. h. mit der Erhöhung der Konzentration der Lösung wächst der Dispersitätsgrad des Niederschlags.

Es können also aus stark übersättigten Lösungen Niederschläge von ausserordentlich kleiner Korngrösse ausfallen.

4. Der Zusammenhang zwischen dem Dispersitätsgrade des Niederschlags und den Eigenschaften der Lösung wird anschaulicher, wenn man die Gleichungen (2) und (3) auf schwache Lösungen bezieht. Ich will den einfachsten Fall betrachten, wo die Substanz in der Lösung keine elektrolytische Dissociation erfährt.

Es bestehe die im Gleichgewicht mit dem Niederschlage befindliche Lösung, deren Dispersitätsgrad σ ist, aus n_0 Molekülen des Lösungsmittels und n Molekülen der aufgelösten Substanz. ω_1 sei das Molekulargewicht der aufgelösten Substanz. In diesem Fall ist[1]):

$$F_1 = \varphi_1(p, T) - \frac{2Rv}{\omega_1} T \lg \frac{n_0 + n}{n}.$$

In dieser Formel ist $\varphi_1(p, T)$ eine Funktion von dem Druck und der Temperatur; v das spezifische Gasvolumen bei normalen Druck- und Temperaturbedingungen.

Wenn eine vollkommen homogene feste Phase sich im Gleichgewicht mit einer Lösung befindet, die auf n_0-Moleküle des Lösungsmittels n_H-Moleküle der aufgelösten Substanz enthält, so ist:

$$\Psi = \varphi_1(p, T) - \frac{2Rv}{\omega_1} T \lg \frac{n_0 + n_H}{n_H}.$$

Indem wir diese Ausdrücke für F_1 und Ψ in Gleichung (3) setzen, erhalten wir:

$$\sigma = \frac{2Rv}{\omega_1 \varkappa} T \lg \frac{n_0 + n_H}{n_H} \frac{n}{n_0 + n}.$$

$\frac{n}{n_0 + n}$ ist aber eine Konzentration der aufgelösten Substanz in der ersten Lösung. Bezeichnen wir sie durch c.

$\frac{n_H}{n_0 + n_H}$ ist die Konzentration der aufgelösten Substanz in der zweiten Lösung; wollen wir sie durch H bezeichnen. Diese Konzen-

[1]) P. Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique, T. 3, p. 99.

tration ist annähernd gleich der Konzentration der Lösung über einer grobkristallinischen Phase.

Es ist folglich:

$$\sigma = \frac{2Rv}{\omega_1 \varkappa} T \lg \frac{c}{H}. \tag{6}$$

Im rechten Teile dieser Lösung erscheinen T, ω_1, $\varkappa$, c und H als veränderliche Grössen.

Der Dispersitätsgrad des Niederschlags, der bei gegebenem T aus der Lösung ausfällt, ist folglich eine Funktion von 1. dem Molekulargewicht der aufgelösten Substanz, 2. der an der Grenze zwischen den Körnern des Niederschlags und der Lösung sich bildenden freien Energie, 3. der Konzentration der Lösung über dem Niederschlag und 4. der Löslichkeit der grobkristallinischen Phase derselben Substanz.

Bei sonst gleichen Bedingungen ist der Dispersitätsgrad des Niederschlags umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der aufgelösten Substanz.[1]

Gleichung (6) kann man in solcher Form aufschreiben:

$$\sigma = \frac{2Rv}{\omega_1} T \lg \left(\frac{c}{H}\right)^{\frac{1}{\varkappa}}. \tag{6$_1$}$$

Da H für das gegebene Lösungsmittel und die gegebene Substanz des Niederschlags konstant ist, so drückt Gleichung (6_1) den Einfluss der Konzentration der Lösung auf die Niederschlagsform aus; aus derselben ist zu ersehen, wie die spezifische Oberfläche des Niederschlags mit dem Wachsen der Konzentration der über demselben befindlichen Lösung zunimmt; lässt man die Veränderungen von $\varkappa$ unberücksichtigt, so geschieht die Zunahme des Dispersitätsgrades nach dem logarithmischen Gesetze.

Ist dieselbe Substanz vom Molekulargewicht ω_1 in der zweiten Lösung aufgelöst, so erhalten σ, H, c und $\varkappa$, bzw. die Werte σ_0, H_0, c_0 und $\varkappa_0$. Es ist folglich:

$$\sigma_0 = \frac{2Rv}{\omega_1 \varkappa_0} T \lg \frac{c_0}{H_0}. \tag{6$_2$}$$

Aus den Gleichungen (6) und (6_2) haben wir:

$$\varkappa\sigma - \varkappa_0\sigma_0 = \frac{2Rv}{\omega_1} T \lg \frac{H_0}{H} \frac{c}{c_0}. \tag{7}$$

Gleichung (7) drückt den Einfluss des Lösungsmittels auf den Dispersitätsgrad und folglich auf die Struktur des Niederschlags aus. Der Einfluss des Lösungsmittels äussert sich, wenn man gleiche Konzen-

trationen der zu vergleichenden Lösungen nimmt. In diesem Fall ist $c = c_0$, und folglich:

$$\varkappa\sigma - \varkappa_0\sigma_0 = \frac{2Rv}{\omega_1} T \lg \frac{H_0}{H}. \tag{8}$$

Wenn $H_0 < H$ ist, so ist $\varkappa_0\sigma_0 > \varkappa\sigma$, d. h. das Lösungsmittel, in dem die Löslichkeit der grobkristallinischen Phase geringer ist, lässt einen Niederschlag der kleinern Korngrösse ausfallen.

Indem man ein Lösungsmittel mit sehr geringer Lösungsfähigkeit auswählt und die Konzentration der übersättigten Lösung stark erhöht, kann man überaus feinkristallinische Niederschläge, z. B. aus Wasser, gut kristallisierender Substanzen erhalten. Diesen Weg haben O. Lehmann[1]), H. Schiff[2]), G. Buchner[3]), C. Neuberg[4]) und Neumann, Paal und Kuhn[5]), P. P. von Weimarn[6]) und andere Autoren eingeschlagen, die den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Lösung und dem Dispersitätsgrade des Niederschlags experimentell feststellten. Von ihnen wurden Methoden ausgearbeitet zur Erhaltung von Salzen aus übersättigten Lösungen in der Form von äusserst feinkristallinischen Systemen — ihrem Charakter nach — Gallerten. P. P. von Weimarn hat es versucht, den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften des sich kristallisierenden Systems und dem Charakter des Niederschlags mathematisch auszudrücken, indem er den Begriff von dem Koeffizienten der Niederschlagsform einführte[7]). Der von ihm gemachte Versuch kann jedoch nicht als eine geglückte Lösung der Frage betrachtet werden[8]).

Bei sonst gleichen Bedingungen ist der Dispersitätsgrad des Niederschlags umgekehrt proportional der Oberflächendichte der freien Energie.

Wenn $\varkappa$ negativ wird, so wird die Bedingung zur Bildung eines stabilen hochdispersen Systems geschaffen: es bildet sich eine wahre kolloide Lösung oder das Produkt der Koagulation derselben. In diesem Umstande ist die Erklärung der Methoden zur Erhaltung von Salzen in kolloidem Zustande zu suchen, die von den oben zitierten Autoren sowie von Lobry de Bruyn ausgearbeitet wurden[9]).

---

[1]) Molekularphysik, T. I (1888), S. 512—513, 519—520.

[2]) Chem.-Zeitung 17, 1000 (1893).

[3]) Chem.-Zeitung 17, 872 (1893).

[4]) Chem.-Zeitung 29, 1044 (1905). Koll. Zeitschr. 2, 321 u. 354 (1908).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1436, 2859, 2863 (1906).

[6]) Koll.-Zeitschr. 2 (1907/8), 3 (1908/9), 4 (1909).

[7]) Koll.-Zeitschr. 2, 305 (1908).

[8]) Vgl. darüber meinen Artikel: „Über den Niederschlagsformkoeffizienten von P. P. von Weimarn". Koll.-Zeitschr. (1911).

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3079 (1902).

4. Über das Gleichgewicht des Systems — Tropfen + Dampf.

1. Die Bedingung des Gleichgewichts zwischen Dampf und flüssigem, dispersem System wird durch die Gleichung:

$$\Phi + \varkappa\sigma - \Phi_0 = 0$$

gegeben. Hier ist Φ das thermodynamische Potential der Masseneinheit einer vollkommen homogenen Flüssigkeit, Φ_0 dasselbe für vollkommen homogenen Dampf. Aus der Gleichgewichtsbedingung haben wir:

$$\sigma = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\varkappa}.$$

Wenn wir annehmen, dass der Dampf die Eigenschaften eines idealen Gases hat, so kann man den Dispersitätsgrad der flüssigen Phase als Funktion des Dampfdrucks p ausdrücken. Für ein ideales Gas ist[1]):

$$\Phi_0 = RvT \lg p + RvT(1 - \lg RvT) + g(T).$$

Hier ist v das spezifische Gasvolumen bei normalen Druck- und Temperaturbedingungen.

Es sei π der Dampfdruck über der Oberfläche einer vollkommen homogenen Flüssigkeit, die keine Unstetigkeitsfläche hat. Dann ist:

$$\Phi = RvT \lg \pi + RvT(1 - \lg RvT) + g(T).$$

π ist offenbar eine Konstante bei gegebenem T.

Indem wir die Ausdrücke für Φ und Φ_0 in die Gleichgewichtsbedingung einsetzen, haben wir:

$$\sigma = \frac{RvT \lg \frac{p}{\pi}}{\varkappa}, \tag{9}$$

d. h. der Dispersitätsgrad der tropfbarflüssigen Phase ist eine Funktion von p, π, T und $\varkappa$.

Bei gegebenen p und T hängt der Dispersitätsgrad nur von $\varkappa$ ab. Wenn σ, $\varkappa$ sich auf einen dispersen Zustand beziehen und σ_1, $\varkappa_1$ auf einen andern, so ist bei gegebenen p urd T:

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa} \tag{10}$$

oder, indem wir durch r und r_1 die entsprechenden Radien der Tropfen bezeichnen, haben wir:

$$\frac{r}{r_1} = \frac{\varkappa}{\varkappa_1}, \tag{11}$$

[1]) P. Duhem, Traité élémentaire de mécanique chimique. T. I, p. 134.

d. h. bei gegebenen p und T können tropfbarflüssige Phasen von verschiedenem Dispersitätsgrade im Gleichgewichte sich befinden: die Tropfenradien sind den Oberflächendichten der freien Energie proportional.

2. Aus der Gleichung (9) folgt, dass:

$$p = \pi e^{\frac{\varkappa \sigma}{R_v T}}. \tag{12}$$

Hier ist e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Diese Gleichung gibt den allgemeinsten Ausdruck für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von T, σ, $\varkappa$.

Wenn $\varkappa > 0$, so ist der Dampfdruck eines dispersen Systems bei gegebenem T um so höher, je grösser die spezifische Oberfläche des Systems ist. Ein System sehr kleiner Tropfen, die eine sehr grosse spezifische Oberfläche und einen entsprechend hohen Dampfdruck haben, ist folglich weniger stabil als ein aus grossen Tropfen bestehendes System.

Wenn $\varkappa < 0$, so ist der Dampfdruck eines dispersen Systems um so kleiner, je grösser die spezifische Oberfläche des Systems ist. Ein System, das aus sehr kleinen Tropfen besteht, die eine negative freie Oberflächenenergie besitzen, befindet sich folglich in stabilstem Gleichgewichte; ein System aber, das aus grossen Tropfen besteht, oder eine undisperse flüssige Masse sind wenig stabile Systeme.

Die hier ausgesprochenen Sätze stellen in klares Licht die atmosphärischen, tropfbarflüssigen Systeme, sowie die Bedingungen der Bildung von Hydrometeoren auf[1]).

Zweiter Teil.

Die Anwendung des allgemeinen Phasentheorems auf eine chemisch homogene Substanz brachte den Gedanken mit sich, dass kristallinische hochdisperse Systeme einen besondern Zustand der Substanz bilden, und dass man zu den drei bekannten allgemeinen Materiezuständen — dem gasförmigen, isotrop-flüssigen und fest-kristallinischem — einen vierten — den kristallinischen, hochdispersen Zustand — hinzufügen muss[2]).

Vorliegende Untersuchung hat zum Zweck, die Lage des stabilen Gebietes des kristallinischen hochdispersen Zustands unter andern Materiezuständen klarzustellen.

---

[1]) Hierüber vgl. meinen Artikel: „Über die Anwendung der thermodynamischen Theorie der dispersen Systeme der Hydrometeore“. Koll.-Zeitschr. **8**, 18 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 55 (1910).

5. Monotrope und enantiotrope Substanzen.

I.

Bei atmosphärischem Druck ist bekanntlich nur eine kleine Gruppe von Substanzen fähig, in Zustand stabiler kristallinischer Flüssigkeit zu erscheinen; dem grössten Teil von Substanzen ist dieser Zustand nicht bekannt.

Indem ich die Dampfdruckskurven der Körner von verschiedener Grösse betrachtete, machte ich die Beobachtung, dass bei Substanzen, die kristallinische Flüssigkeiten geben, die Kurven denselben Verlauf haben, wie bei enantiotropen Modifikationen einer polymorphen Substanz, während Substanzen, die keine kristallinischen Flüssigkeiten bilden, im Verlaufe der Kurven mit den monotropen Modifikationen der polymorphen Substanz identisch sind[1]).

Dieser Umstand veranlasste mich, den Gedanken auszusprechen, dass der Zustand der kristallinischen Flüssigkeit bei allen Körpern unter gewöhnlichem Druck zu beobachten ist: bei einigen Substanzen ist dieser Zustand stabil und umkehrbar; solche Substanzen bezeichnete ich als enantiotrop in bezug auf die Verwandlung in kristallinische Flüssigkeit; bei den übrigen Substanzen ist der Zustand der kristallinischen Flüssigkeit labil, und kann man denselben nur im Gebiete der unterkühlten Flüssigkeiten beobachten; die letztere Kategorie von Körpern benannte ich als monotrop in bezug auf die Verwandlung in kristallinische Flüssigkeit[2]). Diesen Gedanken will ich benutzen, um das Gebiet des stabilen kristallinisch-flüssigen Zustands bei monotropen Substanzen festzustellen.

II.

Es bezeichne die Linie AO_3, Fig. 1, den Verlauf des Dampfdrucks der grobkristallinischen Phase; O_1O_2 sei die Dampfdrucklinie der kristallinischen Flüssigkeit, und O_2B sei die Linie des Dampfdrucks der isotrop-flüssigen Phase.

Es sei O_1D die Koexistenzkurve zweier Phasen — grobkristallinische Phase + kristallinische Flüssigkeit; O_2C sei die Koexistenzkurve der Phasen — kristallinische Flüssigkeit + isotrope Flüssigkeit. Den Versuchen von G. A. Hulett[3]) gemäss divergieren die Kurven O_1D und O_2C. Fig. 1 zeigt die Lage des stabilen Gebiets der kristallinischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 316 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 316 (1909).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 629 (1899).

Flüssigkeit (L_{an}) zwischen den Zuständen der isotropen Flüssigkeit (L_i) der grobkristallinischen Substanz (S) und des Gases (G) bei enantiotropen Substanzen[1]).

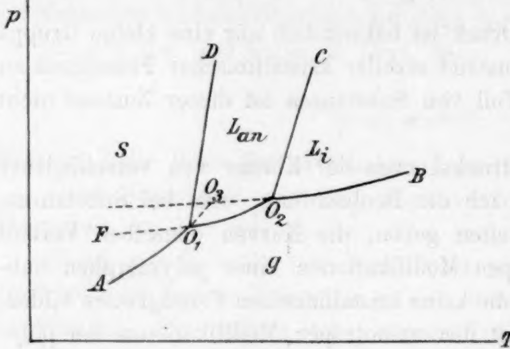


Fig 1.

Fig. 2 zeigt einen Weg zur Ermittlung des stabilen Gebiets des kristallinisch-flüssigen Zustandes bei monotropen Substanzen. Hier ist BC die Dampfdrucklinie der isotropen Flüssigkeit; AO_3 die Linie des Dampfdrucks der grobkristallinischen Substanz; DO_3 die Dampfdrucklinie der wenig stabilen oder labilen anisotropen Flüssigkeit; O_1L ist die Koexistenzkurve zweier Phasen — grobkristallinische Phase + isotrope Schmelzflüssigkeit.

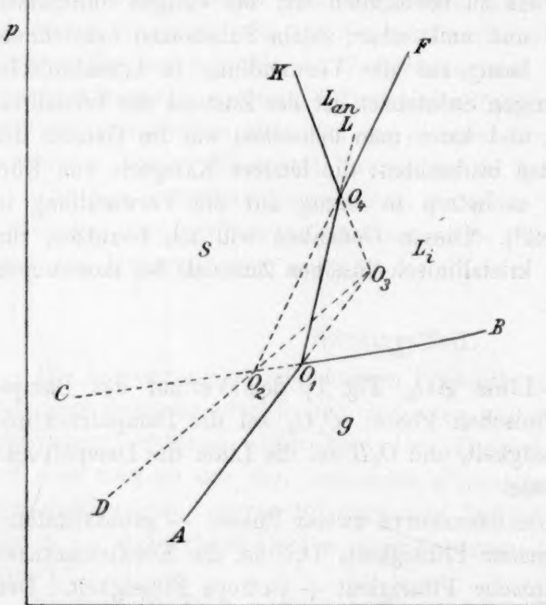


Fig. 2.

Die Koexistenzkurve der isotropen und anisotropen Flüssigkeit geht offenbar durch den Punkt O_2; die Linie O_2F stelle diese Kurve dar, die im Punkte O_4 die Kurve der Schmelzungen schneidet. Der Punkt O_3 ist der Schnittpunkt der Dampfdruckkurven der grobkristallinischen Phase und der kristallinischen Flüssigkeit. Derselbe erscheint gleichzeitig als Verwandlungspunkt der grobkristallinischen Phase in eine

[1]) Vgl. H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte 1, 152 (1901).

feinkristallinische (was aus dem Verhältnis der Dampfdrucke folgt). Die mögliche Koexistenzkurve dieser Phasen geht folglich durch den Punkt O_3. Der Punkt O_4 ist aber auch ein Koexistenzpunkt der grobkristallinischen Phase und der kristallinischen Flüssigkeit.

Die Koexistenzkurve der grobkristallinischen Phase und der kristallinischen Flüssigkeit geht folglich durch die Punkte O_3 und O_4 hindurch. Es stelle die Linie O_3K diese Kurve dar.

Aus der Lage der Kurven ersehen wir, dass das Gebiet KO_4F das Existenzgebiet der kristallinischen Flüssigkeit ist; durch die Linie KO_4 wird dasselbe vor dem Gebiet des grobkristallinischen Zustands und durch die Linie FO_4 vom Gebiet der isotropen Flüssigkeit getrennt. Der Punkt O_4 ist der Koexistenztripelpunkt der drei Phasen: der grobkristallinischen, isotrop-flüssigen und anisotrop-flüssigen.

Die Annahme von der Existenz eines labilen kristallinisch-flüssigen Zustandes bei monotropen Substanzen unter gewöhnlichem Druck ermöglicht also die Annahme, dass bei hohem Druck ein stabiler kristallinisch-flüssiger Zustand existieren kann.

Wie es sich merken lässt, forschte ich nach diesem stabilen Gebiete auf demselben Wege, auf welchem das stabile Gebiet bei polymorphen Körpern festgestellt wird[1]).

Indem wir die Diagramme der Zustände einer monotropen und enantiotropen Substanz vergleichen, sehen wir ein, dass dieselben wesentlich verschieden sind.

Die angeführten Diagramme umfassen aber nicht das ganze Gebiet der Zustände der Materie. Die Lösung der Frage über die kritischen Punkte der Materie erlaubt es, die Diagramme zu verallgemeinern und die allgemeine Idee der Zustände von monotropen und enantiotropen Substanzen zu erfassen.

6. Die Lage des stabilen Gebiets des hochdispersen kristallinischen ($\mu\mu$-kristallinischen) Zustands unter andern Zuständen einer Substanz.

Wenn man von dem Standpunkte ausgeht, dass das charakteristische Kennzeichen eines kristallinischen Zustands die Vektorialität der Eigenschaften ist, muss man mit G. Tammann[2]) anerkennen, dass der kritische Punkt, in dem der Kristall und dessen isotrope Schmelzflüssigkeit identisch sind, nicht existiert.

Allein, wie ist das gegenseitige Verhältnis zwischen einer grobkristallinischen Substanz und deren hochdispersem Zustande?

---

[1]) Vgl. Bakhuis Roozeboom, loc. cit. S. 187.

[2]) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, 1903.

Und dann auch: Besitzen einen kritischen Punkt die Zustände — isotrope Flüssigkeit + hochdisperse kristallinische Art?

In neuester Zeit wurde von P. P. von Weimarn der Gedanke ausgesprochen[1]), dass, wenn für eine isotrope Flüssigkeit und grobkristallinische Zustände kein kritischer Punkt existiert, so doch für Systeme — isotrope Flüssigkeit + dispers-kristallinischer Zustand — ein kritischer Punkt möglich sei.

Die von Tammann geäusserten Zweifel an der möglichen Existenz eines kritischen Punktes für Systeme — isotrope Flüssigkeit + Kristall — behalten jedoch ihre volle Gültigkeit unabhängig von dem Dispersitätsgrade des kristallinischen Zustands: ein hochdisperser, anisotroper Zustand und eine isotrope Flüssigkeit können nicht identisch sein, obwohl sie, einigen Eigenschaften nach, ausserordentlich nahe sein können. Es ist ebenfalls unmöglich, eine Identität der Eigenschaften eines grossen Kristalls und einer hochdispersen kristallinischen Art sich vorzustellen.

Man muss daher anerkennen, dass sowohl die Kurve der Verwandlung einer grobkristallinischen Phase in eine feinkristallinische, als auch die Schmelzungskurve einer feinkristallinischen Phase geschlossene Kurven sind.

Da die Korngrösse einer hochdispersen kristallinischen Phase in kleinen Mikronen ($\mu\mu = 10^{-6}$ mm) oder dessen Teilen gemessen wird, und zwar bedingt die Kristallgrösse die Eigenartigkeit dieses Zustands,

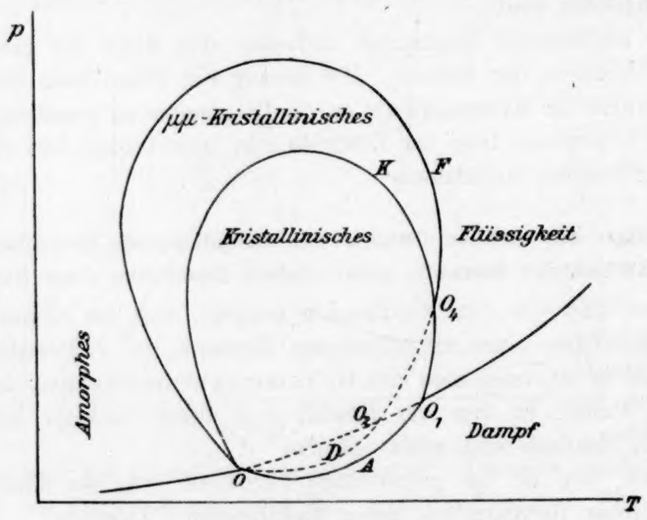


Fig. 3.

[1]) Koll.-Zeitschr. 6, 307 (1910).

so schlage ich vor, den hochdispersen kristallinischen Zustand als $\mu\mu$-**kristallinisch** zu bezeichnen und die Bezeichnung kristallinisch für den grob-dispersen Zustand zu belassen.

Der geäusserten Ansicht über den kritischen Zustand einer kristallinischen und $\mu\mu$-kristallinischen Substanz gemäss wird die Lage der letztern unter den andern Zuständen der Materie durch die Figg. 3 und 4 gegeben. Fig. 3 stellt das Diagramm der Zustände monotroper Substanzen dar, Fig. 4 das Diagramm der Zustände enantiotroper Substanzen.

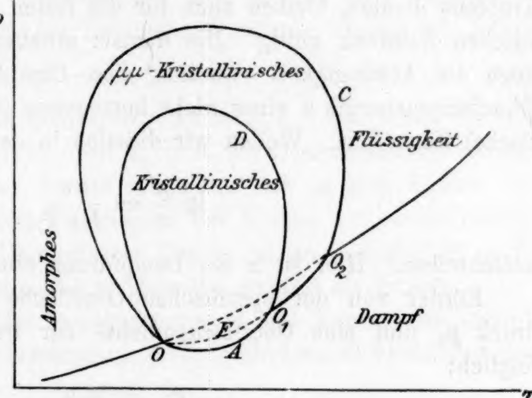


Fig. 4.

Diese beiden Figuren sind aus Figg. 1 und 2 erhalten worden, und zwar durch Schliessen der Linien AO_1D und FO_1O_2C in der ersten und der Linien AO_1O_4K und DO_2O_4F in der zweiten Figur. Da der allgemeinen Phasenregel nach ein Quadrupelpunkt existiert[1]), in dem die Zustände — gasförmiger, isotrop-flüssiger, kristallinischer und $\mu\mu$-kristallinischer — koexistieren, so sind die Linien derartig geschlossen, dass der Punkt O als Quadrupelpunkt erscheint.

Der $\mu\mu$-kristallinische Zustand, der bei gewöhnlichem Druck an einer ganzen Gruppe von Substanzen, z. B. an *p*-Azoxyanisol, an *p*-Azoxyphenetol, beobachtet wird, ist kristallinisch flüssig. Es ist wahrscheinlich, dass dasselbe bei dem Übergange nach dem Diagramm der Zustände zu niedrigern Temperaturen zäher wird und schliesslich die Eigenschaften des festen, feinkristallinischen Glases erhält.

Figg. 3 und 4 zeigen, dass eine isotrope Flüssigkeit, die durch Schmelzung der Substanz erhalten ist, in Abhängigkeit von der Erkältungstemperatur, bei gegebenem p in kristallinischen, $\mu\mu$-kristallinischen oder amorphen Zustand verwandelt werden kann.

Eine kristallinische enantiotrope Substanz nimmt bei isothermischer Druckerhöhung einen $\mu\mu$-kristallinischen und dann einen isotropen Zustand ein. Dieselben Veränderungen erfährt auch eine monotrope Substanz.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 55 (1910).

Bei der Abkühlung verwandelt sich sowohl monotrope als auch enantiotrope kristallinische Substanz in $\mu\mu$-kristallinische; bei weiterer Abkühlung geht die $\mu\mu$-kristallinische Substanz in das Gebiet des amorphen Zustands über.

7. Über die Oberflächenenergie der kristallinischen Körper.

1. Die Betrachtungen, welche zur Feststellung der Abhängigkeit zwischen dem Dampfdruck und der freien Oberflächenenergie eines Tropfens dienten, bleiben auch für die festen Körner einer kristallinischen Substanz gültig. Die damals erhaltene Gleichung (9) drückt auch die Abhängigkeit zwischen dem Dampfdruck p und der freien Oberflächenenergie $\varkappa$ eines nicht homogenen (infolge der Unstetigkeitsfläche) Korns aus. Wollen wir dieselbe in der Form:

$$\lg \frac{p}{\pi} = \frac{\varkappa \sigma}{R v T} \tag{15}$$

aufschreiben. Hier ist π der Dampfdruck eines homogenen Korns.

Körner von der spezifischen Oberfläche σ_1 haben einen Dampfdruck p_1 und eine Oberflächendichte der freien Energie $\varkappa_1$. Es ist folglich:

$$\lg \frac{p_1}{\pi} = \frac{\varkappa_1 \sigma_1}{R v T}.$$

Aus diesen zwei Gleichungen erhalten wir:

$$\lg \frac{p}{p_1} = \frac{\varkappa \sigma - \varkappa_1 \sigma_1}{R v T}. \tag{16}$$

In dieser Gleichung mögen sich σ, p und $\varkappa$ auf kleinere Körner und σ_1, p_1, $\varkappa_1$ auf grössere Körner beziehen.

Es ist nicht schwer, zu zeigen, dass die Grösse $\varkappa \sigma - \varkappa_1 \sigma_1$ mit dem Wachsen der Temperatur abnimmt.

Es bezeichne η die Oberflächenentropie einer Masseneinheit kleinerer Körner; η_1 die Oberflächenentropie einer Masseneinheit grösserer Körner. Dem Sinne von $\varkappa \sigma$ entsprechend, haben wir:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\varkappa \sigma - \varkappa_1 \sigma_1) = \frac{\partial (\varkappa \sigma)}{\partial T} - \frac{\partial (\varkappa_1 \sigma_1)}{\partial T} = \eta_1 - \eta = \frac{\varrho}{T}. \tag{17}$$

Hierin ist ϱ die Wärme der Verwandlung einer Masseneinheit kleiner Körner in grössere.

Aus Gleichung (17) ist zu ersehen, dass $\frac{\partial}{\partial T}(\varkappa \sigma - \varkappa_1 \sigma_1)$ das Vorzeichen von ϱ hat.

Kleine Körner werden aber aus grossen durch Zerstücklung und Aufwand (Verbrauch) an mechanischer Arbeit erhalten, d. h. die Wärme der Verwandlung grosser Körner in kleine ist positiv; die Wärme des umgekehrten Prozesses ist folglich negativ. Es ist daher:

$$\frac{\partial}{\partial T}(\varkappa\sigma - \varkappa_1\sigma_1) < 0, \tag{18}$$

d. h. die Differenz zwischen der freien Oberflächenenergie kleiner und grosser Körner nimmt mit der Temperaturerhöhung ab.

2. Für diejenigen Temperaturen, bei welchen der Dampfdruck kleiner Körner höher als der Dampfdruck grosser Körner ist, haben wir, laut Gleichung (16), $\varkappa\sigma - \varkappa_1\sigma_1 > 0$. Da $\frac{\partial}{\partial T}(\varkappa\sigma - \varkappa_1\sigma_1) < 0$ ist, so ist bei einer gewissen Temperatur $\varkappa\sigma = \varkappa_1\sigma_1$. Bei dieser Temperatur ist laut Gleichung (16) $p = p_1$, d. h. die Dampfdruckskurven der Körner von verschiedener Grösse schneiden sich in dem Punkte, bei welchem die freien Oberflächenenergien der Körner von verschiedener Grösse gleich werden. Über diesem Punkte ist $\varkappa\sigma - \varkappa_1\sigma_1 < 0$; es ist folglich $p < p_1$, d. h. kleine Körner werden stabiler als grosse.

Es ist klar, dass der Begegnungspunkt der Kurven des Dampfdrucks der Punkt der Verwandlung einer grobkörnigen kristallinischen Substanz in eine stabilste feinkörnige ist.

Indem wir die Gleichung (16) nach T differenzieren, erhalten wir:

$$\frac{\partial\left(\lg\frac{p}{p_1}\right)}{\partial T} = \frac{T\eta_1 - T\eta - \varkappa\sigma + \varkappa_1\sigma_1}{RvT^2}.$$

Indem wir durch ε die Oberflächenenergie einer Masseneinheit kleiner Körner und durch ε_1 dieselbe für grosse Körner bezeichnen und berücksichtigen, dass $\varkappa\sigma = \varepsilon - T\eta$, haben wir:

$$\frac{\partial\left(\lg\frac{p}{p_1}\right)}{\partial T} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{RvT^2}. \tag{19}$$

Diese Gleichung charakterisiert den Verlauf der Dampfdruckkurven der Körner verschiedener Grösse in ihrer ganzen Länge.

3. Eine anschauliche Vorstellung von den Bedingungen der Verwandlung einer kristallinischen Substanz in eine $\mu\mu$-kristallinische erhalten wir aus den Bedingungen des stabilsten Gleichgewichts disperser Systeme.

Oben wurde darauf hingewiesen, dass bei $\varkappa > 0$ die grösste Stabilität ein System mit kleinster spezifischer Oberfläche besitzt; bei $\varkappa < 0$

besitzt die maximalste Stabilität ein System mit sehr grosser spezifischer Oberfläche.

Indem wir diese Bedingungen dem Verhalten der kristallinischen Körper gegenüberstellen, können wir die letztern folgendermassen charakterisieren: eine monotrope kristallinische Substanz hat bis dicht an die Schmelztemperatur eine dem Vorzeichen nach positive freie Oberflächenenergie an der Grenze mit dem gesättigten Dampf; eine enantiotrope kristallinische Substanz verändert aber unter der Schmelztemperatur das Vorzeichen der freien Oberflächenenergie aus einem positiven zu einem negativen. Die Temperatur, bei welcher die freie Oberflächenenergie an der Grenze mit dem gesättigten Dampfe gleich Null ist, ist die Temperatur der Verwandlung einer kristallinischen Substanz in eine $\mu\mu$-kristallinische.

Odessa.

Über Rotationsdispersion.

III. Farblose Verbindungen.

Von

L. Tschugaeff.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität St. Petersburg.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 11.)

I.

Die Rotationsdispersion, welche das gesamte Bild der Veränderungen im optischen Drehungsvermögen aktiver organischer Verbindungen in verschiedenen Spektralregionen darstellt, ist bis zurzeit noch verhältnismässig wenig studiert worden, trotzdem die grosse Wichtigkeit diesbezüglicher Untersuchungen bereits von Biot erkannt und noch vor kurzem ganz besonders von P. Walden[1]) betont worden ist.

Soviel bekannt, weisen die meisten farblosen, optisch aktiven Verbindungen im Zustande chemischer Individualität normale Rotationsdispersion auf, d. h. ihr spezifisches Drehungsvermögen wächst kontinuierlich nach dem brechbarern Teile des Spektrums, und zwar bewegen sich die sogenannten Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ verschiedener Substanzen in ziemlich engen Grenzen. Nach einer Zusammenstellung, welche P. Walden[2]) in einem sehr interessanten Vortrage kürzlich gemacht hatte, beträgt der genannte Koeffizient im Mittel 1·95. Bei gewissen Körperklassen treten jedoch erheblich niedrigere, bei andern auch erheblich grössere Werte auf. Die höchsten Werte der Dispersions-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 345 (1905). Daselbst ist die weitere Literatur bis 1905 zusammengestellt. Von einigen ältern Angaben abgesehen, verdanken wir das meiste Tatsachenmaterial über Rotationsdispersion der Schule von Ph. A. Guye in Genf und derjenigen von P. Walden in Riga.

[2]) A. a. O. In seinem Vortrage benutzt P. Walden statt der monochromatischen, den Fraunhoferschen Linien entsprechenden, nach der Methode von H. Landolt gereinigtes Licht „rot" und „blau". Die nach diesem Verfahren bestimmten Dispersionskoeffizienten weichen von denjenigen $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ nur unbedeutend ab.

koeffizienten 2·1 zeigen, nach der eben erwähnten Zusammenstellung, die Halogenverbindungen, sowie gewisse Körper mit aromatischen Radikalen, wobei Halogen und aromatischer Ring in nächster Nähe des asymmetrischen Atoms sich befinden müssen; die geringsten Dispersionskoeffizienten = 1·6 treten dagegen bei den Estern der aktiven Oxysäuren der Fettreihe auf.

Nun kennt man aber seit längerer Zeit einzelne Verbindungen mit noch viel stärkerer Dispersion, als es den eben angegebenen Normen entsprechen sollte. Als Beispiele seien hier nur Kampfer und gewisse Körper der Santoningruppe angeführt.

Über die Ursache dieser Abweichungen sind wir noch vollkommen im Unklaren, obschon bereits jetzt verschiedene diesbezügliche Hypothesen aufgestellt werden können.

Meine seit einiger Zeit verfolgten Studien über anomale Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen[1]) veranlasste mich, auch dieser Frage etwas näher zu treten und ihre Klärung zu versuchen. Über die ersten in dieser Richtung erzielten Resultate soll in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt werden.

Die sämtlichen bisher bekannten Fälle abnorm hoher Dispersionskoeffizienten farbloser Körper (die Fälle notorisch anomaler Rotationsdispersion z. B. bei Weinsäure und ihren Estern usw. natürlich ausgeschlossen) treten bei zyklischen Verbindungen auf. Es war dies der Hauptgrund, aus welchem ich einigen Verbindungen der Terpenreihe, welche mir gerade zur Verfügung standen, in erster Linie meine Aufmerksamkeit schenkte.

Sämtliche Messungen sind bei 20°, und zwar mit Hilfe eines Lippichschen Polarisationsapparats ausgeführt worden, zu dessen Beleuchtung ich spektral gereinigtes Licht benutzte.

Von einem Nernstschen Stift wurde ein reelles Bild auf den Spalt eines Spektroskops à vision directe entworfen. Die Wellenlänge des durch den zweiten, an Stelle des Okulars angebrachten Spalt heraustretenden Lichtes wurde an einer mit dem Prisma des Spektroskops verbundenen geeichten Trommel direkt abgelesen.

Der optische Schwerpunkt des zur Beleuchtung des Polarisationsapparats benutzten Lichtes wurde vor jeder Messung mit Hilfe einer geeichten Quarzplatte kontrolliert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der nachstehenden Tabelle

[1]) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2244 (1909). L. Tschugaeff und A. Ogorodnikoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 503 (1910).

zusammengestellt. Ich bediene mich hierbei der denkbar einfachsten Funktion des sogenannten Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ [1]).

Tabelle 1.

1. Kohlenwasserstoffe.

	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
l-Pinen	— 40·00°	1·92
d-Limonen [2])	+ 124·77	1·99
Kampfen [3])	— 95·56	2·15
d-Menthen [4])	+ 115·64	2·02
α-Cholesterylen [5])	— 109·39	2·21
β-Cholesterylen [5])	— 76·68	2·20
Cholestan [5])	+ 24·59	2·00
2. Alkohole.		
l-Menthol [6])	+ 46·81°	1·94
d-Borneol [7])	+ 36·37	1·98
d-Isoborneol [8])	— 32·30	1·90
Dihydrocarvol [9])	— 33·60	1·89
Thujylalkohol [10])	+ 67·80	1·93
Methylzyklohexanol [11])	— 4·16	1·94
Fenchylalkohol [12])	— 14·03	1·80
Cholesterin [5])	— 33·38	2·05

[1]) Von dem Gebrauch des von Winter vorgeschlagenen rationellen Dispersionskoeffizienten sehe ich vorläufig ab, obschon ich denselben in meinen weitern Mitteilungen zu berücksichtigen gedenke.

[2]) Nach dem Verfahren von Godlewsky aus Limonentetrabromid mit Zinkstaub regeneriert. Vgl. Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 209 (1899).

[3]) Aus sibirischem Fichtennadelöl. Von der Firma Schimmel & Co. in liebenswürdiger Weise überlassen. Lösungsmittel Toluol. $c = 17{\cdot}87$.

[4]) Aus $C_{10}H_{19}OCSSCH_3$ dargestellt. Vgl. L. Tschugaeff, Untersuchungen über Terpene und Kampfer. Moskau 1903. $d_{20/4} = 0{\cdot}8118$.

[5]) L. Tschugaeff und W. Fomin, Lieb. Ann. **375**, 288 (1910).

[6]) Lösungsmittel Toluol; $c = 5{\cdot}394$.

[7]) Lösungsmittel Methylalkohol; $c = 9{\cdot}988$. Das Präparat wurde durch Reduktion von gewöhnlichem Kampfer mit Natrium und Alkohol dargestellt und über den Xanthogensäureester, $C_{10}H_{17}OCSSCH_3$, und das Xanthogenamid, $C_{10}H_{17}OCSNH_4$, gereinigt.

[8]) Lösungsmittel Methylalkohol; $c = 8{\cdot}687$. Nach dem Verfahren vom Mongolfier und Haller von Herrn Stud. W. Budrick dargestellt. Ann. Chim. Phys. [5] **14**, 5 (1878); [6] **27**, 392 (1892).

[9]) Durch das krist. Xanthogenamid $C_{10}H_{17}OCSNH_4$ gereinigt.

[10]) Aus Thujon mit *Na* und abs. Alkohol dargestellt.

[11]) Durch Reduktion von 1, Methyl, zyklohexan 3-on's (aus Pulegon) mit Natrium in feuchtem Äther dargestellt.

[12]) Von Herrn Lapidewsky auf meine Veranlassung gemessen. Lösungsmittel Methylalkohol; $c = 5{\cdot}135$.

3. Ketone.

	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
d-Kampfer [1])	+ 43·45°	2·75
l-Menthon	— 28·84	2·071
d(Iso)Menthon	+ 26·83	2·714
Carvon	+ 69·11	2·065
β-Thujon	+ 77·33	2·05
Fenchon	+ 63·03	2·26
Pulegon	+ 23·75	2·76
Methylzyklohexanon	+ 12·70	3·50
Carvon [2])	+162·5	2·26
Dihydrocarvon	— 18·28	3·30
Menthenon Δ^8 [3])	— 78·04	2·26

Betrachten wir die im obigen zusammengestellten Resultate der Messungen, so ergibt sich, dass die sämtlichen untersuchten Verbindungen insofern normale Dispersion aufweisen, dass ihr Drehungsvermögen ohne Ausnahme regelmässig nach dem violetten Ende des Spektrums ansteigt.

Für die meisten der von mir gemessenen Kohlenwasserstoffe und Alkohole weichen die Werte der Dispersionskoeffizienten nicht allzustark von den von P. Walden angegebenen Mittelzahlen ab. Im allgemeinen liegen aber die betreffenden Werte $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ in viel weitern Grenzen, als es bisher für farblose Körper (mit Ausnahme der notorisch anomal dispergierender Körper, Weinsäure und deren Ester usw.) beobachtet worden ist.

Ganz besonders starke Abweichungen finden wir bei gewissen zyklischen Ketonen, und zwar liegen bei denselben die Dispersionskoeffizienten weit auseinander (zwischen den äussern Grenzen 2 und 3,5) [4]).

Auch der Einfluss des Lösungsmittels auf die Dispersion, welcher im allgemeinen bei normalen Verhältnissen wegen seiner Kleinheit nicht berücksichtigt zu werden braucht, macht sich bei manchen der von mir

---

[1]) Lösungsmittel Toluol; $c = 4·494$.

[2]) Von Herrn Prof. W. Ipatieff in freundlicher Weise überlassen.

[3]) Aus dem Nitrosochlorid des aktiven Menthens (vgl. 2) durch das entspr. Nitrosomenthen (vgl. L. Tschugaeff, Untersuchungen über Terpene und Kampfer) dargestellt.

[4]) Beim Übergang von einem sekundären Alkohol zu dem entsprechenden Keton scheint meistens ein mehr oder weniger bedeutendes Anwachsen der Dispersion stattzufinden.

untersuchten Ketone stark geltend, wie es sich ganz besonders aus den folgenden Messungen am Methylzyklohexanon ergibt.

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	c
Ohne L.	+ 12·70°	3·50	100
Benzol	+ 11.96	3·81	11·37
Methylalkohol	+ 8·15	4·16	11·47
Äthyläther	+ 10·58	3·67	10·97

Systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand sind gegenwärtig im Gange.

Es erwächst nun von selbst die Frage, worin man denn eigentlich ein so eigentümliches Verhalten gewisser zyklischer Körper und in erster Linie der Ketone zu suchen hat.

Sollte hier nicht ein besonderer Fall anomaler Rotationsdispersion vorliegen?

Man könnte hierbei vor allem an zwei Möglichkeiten denken. Man könnte in erster Linie annehmen, dass die zur Untersuchung gelangten Ketone keine chemischen Individuen im richtigen Sinne des Wortes darstellen, sondern Gemische verschiedener Isomere, Tautomere, Polymere usw. Derartige Gemische können, falls ihre Komponenten verschiedene Dispersion und entgegengesetzte Drehungsvorzeichen besitzen, wie bereits von Biot nachgewiesen worden ist, verschiedenartige Anomalien aufweisen, wie darauf noch näher eingegangen werden soll.

Nun ist aber auch eine ganz andere Möglichkeit vorhanden. Denkt man einmal daran, dass die uns zugänglichen, im sichtbaren Spektrum gelegene Dispersionskurve immer nur einen kleinen Teil der gesamten Dispersionskurve ausmacht, welche sich durch die weitesten unsichtbaren Spektralregionen ausbreitet, so erscheint es ganz möglich, dass wir bei den Ketonen mit jenem interessanten Typus der anomalen Rotationsdispersion zu tun haben, welche nach den schönen Untersuchungen von A. Cotton[1]) in der nächsten Nähe eines Absorptionsstreifens auftritt. Sollte demnach bei gewissen Ketonen ein Absorptionsmaximum aus dem ultravioletten zu dem sichtbaren Spektralgebiete ziemlich nahe gerückt sein, so könnte man annehmen, dass gerade durch diesen Grund der ungewöhnlich steile Verlauf der entsprechenden Dispersionskurven bedingt sei.

Tatsächlich habe ich vor kurzem[2]) (in einer mit A. Ogorodnikoff

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] 8, 345 (1896).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 74, 503 (1910).

ausgeführten Arbeit) für einige schwefelhaltige Terpenderivate noch viel steilere Kurven in der Nähe des Drehungsmaximums beobachten können.

Glücklicherweise finden sich in den betreffenden Fällen die Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum, wodurch der Zusammenhang zwischen der Absorptions- und der Dispersionskurve zur Geltung kam.

Welcher von den beiden Möglichkeiten sollen wir nun den Vorzug geben?

Es ist ganz sicher, dass Isomenthon, so wie es sich nach der E. Beckmannschen Methode[1]) darstellen lässt, keinen einheitlichen Körper darstellt[2]), sondern eine Beimengung des stereoisomeren *l*-Menthons enthält[3]), und wie es im weitern gezeigt werden soll, weisen gerade derartige Menthongemische ausgeprägte anormale Dispersion auf.

Ähnliches könnte auch für das Dihydrocarvon angenommen werden, wenn man die Möglichkeit des Auftretens einer mit der Reduktion des Carvons verbundenen Stereoisomerie berücksichtigt:

```
        CH3                      CH3
         |                        |
         C                       CH*
        //\                      / \
      CH   CO                 H2C   CO
      |    |      ——————→      |    |
     CH2  CH2                 H2C  CH2
        \ /                      \ /
        CH                       CH
         |                        |
         C                        C
        //\                      //\
     CH2   CH3                CH2   CH3
```

Es ist aber in hohem Grade unwahrscheinlich, dass so ein längst bekannter und recht vollständig untersuchter Körper, wie Kampfer, ein Gemisch darstellen würde, umsomehr, da in diesem Falle nach unsern gegenwärtigen Kenntnissen keine Stereoisomerie möglich erscheint.

Auch beim Pulegon und beim Methylzyklohexanon ist überhaupt nur Spiegelbildisomerie möglich, welche zu keiner anomalen Dispersion Anlass geben kann, da die optischen Antipoden immer genau gleiche Dispersionskoeffizienten haben. Dieser theoretisch notwendige Schluss

---

[1]) E. Beckmann, Lieb. Ann. **250**, 325 (1889).

[2]) E. Beckmann, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **55**, 28 (1897). Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 846 (1909).

[3]) Die gegenseitigen Verhältnisse der isomeren Menthone sind im zweiten Abschnitt dieser Mitteilung behandelt.

ist in meinem Laboratorium an einer Reihe von Beispielen geprüft und durchwegs bestätigt worden.

Da auch sonst keine genügenden Gründe vorliegen, um an der chemischen Individualität der betreffenden Ketone zu zweifeln, so ist es auch in diesem Falle a priori kaum anzunehmen, dass hier ein Fall anomaler Dispersion erster Art vorliege.

Im grossen und ganzen scheint mir demnach, wenigstens zurzeit, die Annahme kaum plausibel zu sein, dass die anormal grossen Werte der Dispersionskoeffizienten bei allen von mir untersuchten zyklischen Ketonen auf der chemischen Inhomogenität derselben beruhen.

Ziehen wir nun die andere Möglichkeit in Betracht. — Sollte in unserm Falle eine Anomalie von der Art, wie dieselbe von A. Cotton für gefärbte Körper entdeckt hatte, vorliegen, so hätten wir bei derartigen Körpern das Auftreten von Absorptionsstreifen im ultravioletten Teile des Spektrums, und zwar in nächster Nähe der sichtbaren Region erwarten müssen.

Nun haben wir gerade für den Fall des Kampfers eine recht auffallende Bestätigung einer solchen Annahme.

Nach den übereinstimmenden Angaben von Baly, Marsden und Stewart[1]) und von Hartley[2]) besitzt Kampfer einen wenn auch ziemlichen schwachen Absorptionsstreifen im Ultravioletten, dessen Maximum etwa bei $\frac{1}{\lambda} = 3450$ (Osc. Freq.) liegt. Nach Lowry und Southgate[3]) ist dieser Absorptionsstreifen jedenfalls an die Gegenwart der Ketongruppe gebunden. Anderseits steht er aber in keiner kausalen Beziehung zu einer etwa möglichen Keto-Enoltautomerie[4]). Tatsächlich verschwindet der Streifen beim Übergang des Kampfers zum Borneol und zum Kampferoxim, welche beiden Verbindungen keine selektive Absorption im Ultraviolett aufweisen, sondern vollkommen diaktinisch sind.

Nun ist im obigen bereits gezeigt worden, dass weder Borneol, noch Isoborneol irgendwelche Anomalie in der Dispersion zeigen. Auf meine Veranlassung hat ferner Herr Student Lapidewsky die beiden Kampferoxime auf ihre Dispersion hin untersucht und ebenfalls normale Verhältnisse feststellen können. Dagegen wird der Absorptionsstreifen des

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **89**, 979 (1906).

[2]) A. a. O. **93**, 961 (1908); ferner: Lowry und Desch, Journ. Chem. Soc, **95**, 807, 1340 (1909).

[3]) Journ. Chem. Soc. **97**, 899 (1910).

[4]) Bei α-disubstituierten Kampferderivaten (z. B. bei $\alpha\alpha'$-Dichlorkampfer usw.) bleibt der Absorptionsstreifen erhalten.

```
            CH3
             |
  CH2 ------ C ------ CO
   |         | / CH3   |
   |         C         |
   |         | \ CH3   |
  CH2 ------ CH ----- CH2
```

Kampfer

```
            CH3                                  CH3
             |                                    |
  CH2 ------ C ------ CH(OH)       CH2 ---------- C ------ C = NOH
   |         | / CH3   |            |             | / CH3   |
   |         C         |            |             C         |
   |         | \ CH3   |            |             | \ CH3   |
  CH2 ------ CH ----- CH2          CH2 ---------- CH ----- CH2
```

Borneol Kampferoxim.

Kampfers in α-Bromkampfer erhalten. Beim Benzylidenkampfer ist er sogar viel stärker ausgeprägt als beim Kampfer selbst. Tatsächlich zeigen beide Verbindungen abnorm hohe Dispersionskoeffizienten, wenngleich denselben auch keine so hohen Werte zukommen, wie dem Kampfer.

Wir geben die Zusammenstellung der betreffenden Messungen.

	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	Lösungsmittel
Kampfer	2·75	Toluol
„	2·70	Methylalkohol
α-Bromkampfer	2·29	Toluol
Benzylidenkampfer	2·33	Benzol, Toluol
Borneol	1·98	Methylalkohol
Isoborneol	1·90	Methylalkohol
Kampferoxim	2·00	Methylalkohol

Im allgemeinen liegt also, soviel bekannt, ein auffallender Parallelismus zwischen der Absorption im Ultraviolett und den abnormen Dispersionskoeffizienten in der Kampfergruppe vor.

Wir sollten demnach erwarten, dass der steile Verlauf der Dispersionskurve beim Kampfer (bzw. dessen Substitutionsprodukte) dem Anfang des aufsteigenden Astes einer anomalen Dispersionskurve entspricht, welche erst im Ultraviolett ihr Maximum erreicht.

Ob es dem so ist, können nur mit einem für kurzwellige Strahlen eingerichteten Polarisationsapparat ausgeführte Messungen zeigen.

Auch soll weitern Untersuchungen die Entscheidung der Frage vorbehalten werden, ob sich bei den übrigen zyklischen Ketonen, vor allem aber beim Pulegon und beim Methylzyklohexanon, ein ähnlicher Parallelismus zwischen Absorption und Rotationsdispersion feststellen lässt, oder hierbei vielmehr andere Faktoren berücksichtigt werden müssen[1]).

II.

Über anomale Rotationsdispersion der isomeren Menthone.

Seitdem durch die schönen Arbeiten E. Beckmanns[2]) die beiden Menthone: das *l*-Menthon und das *d*-Menthon (auch Isomenthon genannt) bekannt worden sind, fasst man sie allgemein als Stereoisomere (nicht Antipode) auf, entsprechend derselben Konstitutionsformel:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
/ & & \backslash \\
CH_2 & & CH_2 \\
| & & | \\
CH_2 & & CO \\
\backslash & & / \\
 & CH^* & \\
 & | & \\
 & CH & \\
/ & & \backslash \\
CH_3 & & CH_3
\end{array}
$$

Ihre Isomerie, welche durch das mit * bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom bedingt ist, kann folgendermassen schematisch:

$$+A+B \quad \text{und} \quad +A-B$$

zum Ausdruck gebracht werden. Das *l*-Menthon scheint eine annähernd einheitliche Substanz darzustellen, wogegen das Isomenthon jedenfalls noch mit beträchtlichen Quantitäten der linksdrehenden Modifikation verunreinigt ist.

Es ist im obigen gezeigt worden, dass den beiden Menthonen weit

---

[1]) Es sei aber bereits jetzt auf die bemerkenswerte Angabe von O. Wallach hingewiesen, dass dem Pulegon eine starke Absorption für violette Strahlen zukommt (vgl. Terpene und Kampfer, S. 169).

[2]) Lieb. Ann. **250**, 325 (1889); **289**, 382 (1895); Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **55**, 28 (1897); Berl. Ber. **42**, 846 (1909). Vgl. auch die sehr interessanten Studien von D. Vorländer [Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 273 (1903)] und ganz besonders von C. Tubaudt (Lieb. Ann. **339**, 41 (1905); **354**, 259 (1907); **377**, 284 (1911) und seinen Mitarbeitern, in welchen die optischen Eigenschaften und die gegenseitige Umwandelbarkeit der Menthone zu kinetischen Zwecken ausgenutzt wird.

auseinanderliegende Dispersionskoeffizienten zukommen. Da sie auch in entgegengesetzter Richtung drehen, so liegt hier gerade ein Substanzpaar vor, deren Gemische anomale Rotationsdispersion aufweisen müssen. Dieses ist auch wirklich der Fall.

Wie bereits erwähnt, sind ganz ähnliche Verhältnisse bereits von Biot[1]) in seinen klassischen Arbeiten aufgefunden und theoretisch erörtert worden, ferner von Wyss[2]), von Nasini und Gennari[3]) und neuerdings von Darmois[4]) gelegentlich seiner interessanten Studien: „Über die Zusammensetzung der Terpentinöle verschiedenen Ursprungs."

Es schien mir von Interesse zu sein, diese Verhältnisse an der Hand der isomeren Menthone näher zu verfolgen, umso mehr, da dieselben mit der im obigen aufgeworfenen Frage im nächsten Zusammenhang stehen.

Für die im weitern beschriebenen Versuche habe ich zwei Menthonpräparate benutzt, welche nach den Beckmannschen Angaben (1889) dargestellt wurden und nach Rektifizierung im vacuo die folgenden optischen Konstanten besassen.

l-Menthon.

Fraunhoferlinien	*C*	*D*	*E*	*F*	$\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$
α_{100} bei 20°	−20·04	−25·80	−33·71	−41·50	2·071
$[\alpha]$ bei 20°	−22·44	−28·84	−37·75	−46·47	

Isomenthon (*d*-Menthon).

Fraunhoferlinien	*C*	*D*	*E*	*F*	$\frac{\alpha_F}{\alpha_C}$
α_{100} bei 20°	+17·32	+24·08	+34·54	+47·00	2·714
$[\alpha]$ bei 20°	+19·33	+26·83	+38·66	+52·45	

Aus diesen Präparaten habe ich die folgenden vier Mischungen hergestellt:

N der Mischung	% *d*-Menthon (x)	% *l*-Menthon $(1-x)$
I	53·71	46·29
II	59·79	40·21
III	48·24	51·76
IV	40·76	59·24

Zum Vergleich habe ich in meinem Laboratorium noch ein Menthonpräparat, und zwar durch partielles Invertieren von *l*-Menthon mit

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **36**, 405 (1852).
[2]) Wied. Ann. **33**, 554 (1888).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 113 (1896).
[4]) Compt. rend. **147**, 195 (1908); **149**, 730 (1909).

Natriumalkoholat darstellen lassen. Dasselbe soll im folgenden als *N* V bezeichnet werden.

Die Resultate der an diesen Präparaten ausgeführten Messungen finden sich in der folgenden Tabelle 2, sowie in der Kurventabelle 1 verzeichnet.

Tabelle 2.

N	x % *d*-Menthon	α_C	α_D'	α_E	α_F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
I	53·71	+ 0·085°	+ 1·00°	+ 3·04°	+ 6·03°	72·4
II	59·79	+ 2·37	+ 4·05	+ 7·22	+ 11·43	4·82
III	48·24	— 1·94	— 1·70	— 0·69	+ 1·18	— 0·608
IV	40·76	— 4·73	— 5·41	— 5·77	— 5·41	1·144
V	—	+ 5·28	+ 7·93	+ 12·58	+ 18·46	3·50

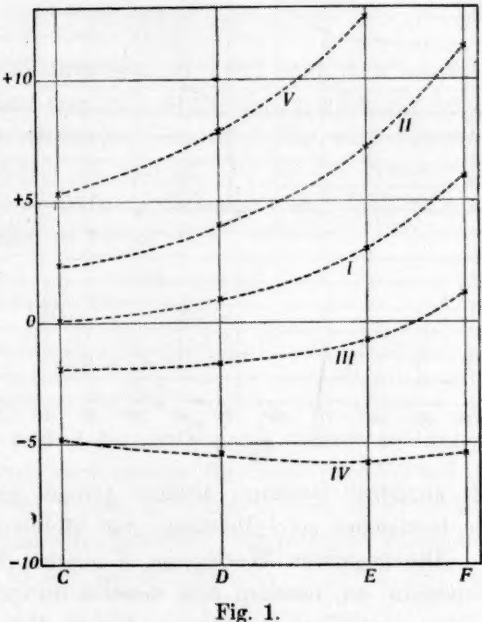


Fig. 1.

Wegen der kaum merklichen Volumänderung beim Vermischen der beiden isomeren Menthone konnte von Dichtebestimmungen Abstand genommen und überall statt des spezifischen Drehungsvermögens die direkt bei 20° und $l = 100$ mm gemessenen Drehungswinkel gesetzt werden.

Wie sofort ersichtlich, zeigen Gemische der beiden Menthone bei bestimmter Zusammensetzung anomale Rotationsdispersion, und die Koeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = K$ können unter Umständen sehr hohe Werte annehmen.

Wollen wir nun den Gang des Dispersionskoeffizienten *K* näher verfolgen. Es bedeute für das reine *d*-(Iso)-Menthon:

α den Drehungswinkel für die Linie *F*,
δ „ „ „ „ „ *C*.

Für das reine *l*-Menthon:

β den Drehungswinkel für die Linie *F*,
ε „ „ „ „ „ *C*,

dann haben wir:

$$\frac{(\alpha - \beta)x + 100\beta}{(\delta - \varepsilon)x + 100\,\varepsilon} = K. \tag{1}$$

Es ist dies eine Gleichung einer symmetrischen Hyperbel, deren Gestalt sich aus der Kurventabelle II ergibt.

Aus den betreffenden Kurven ist es unmittelbar ersichtlich, dass für Gemische, welche ca. 54 % d-Menthon enthalten, die Dispersionskoeffizienten sehr grosse Werte haben müssen, was auch tatsächlich zutrifft. Dem Gehalte 53·64 % d-Menthon entspricht

$$K = \pm\,\infty.$$

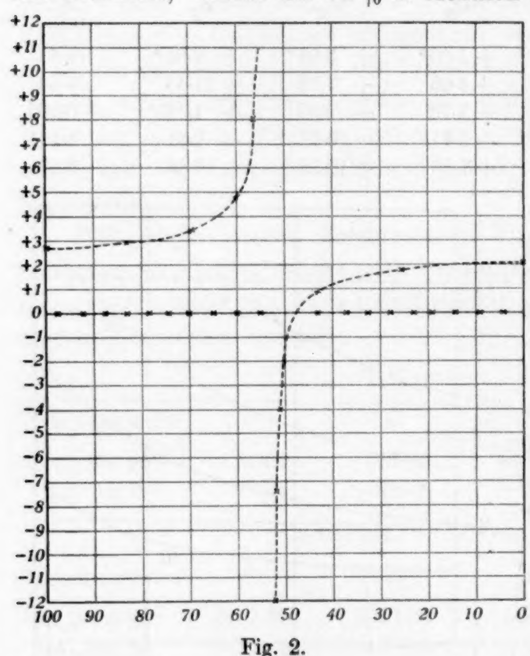


Fig. 2.

Geht man vom l-Menthon aus, so sinken zunächst die Werte K langsam mit dem Anreichern der Mischung an Isomenthon, werden dann negativ und wachsen schliesslich rasch an, indem sie dem Werte $-\infty$ zustrebten.

Geht man dagegen vom allerdings ganz willkürlich als rein angenommenen Isomenthon aus, so wachsen die Dispersionskoeffizienten zunächst langsam, alsdann schnell (parallel mit dem Anreichern des Gemisches an l-Menthon) und strebten dem Werte $+\infty$ zu.

Die negativen Werte von K deuten hierbei das Gebiet anomaler Dispersion an, insofern sich dieselbe durch den Wechsel der Drehungsrichtung zwischen den Linien C und F kennzeichnet[1]).

Selbstverständlich würden die Kurven der Tabelle 2 eine ganz andere Gestalt annehmen, falls die beiden in Frage stehenden, im entgegengesetzten Sinne drehenden Körper optische Antipoden wären.

[1]) Selbstverständlich haben wir hier einen rein konventionellen Ausdruck der bei anomaler Dispersion obwaltenden Verhältnisse, welchen keine reelle physikalische Bedeutung zukommt. Es scheint mir indessen, dass die betreffende Ausdrucksweise, welche in unmittelbarer Beziehung zur Gestalt der Funktion des Dispersionskoeffizienten steht, wegen ihrer Anschaulichkeit doch einiges Interesse verdient.

Da in diesem Falle die beiden Dispersionskoeffizienten identisch sind, werden hier auch die sämtlichen Gemische einen und denselben Dispersionskoeffizienten haben, und die betreffende Kurve wird die Gestalt einer der Abszissenachse parallelen Gerade annehmen.

Die eben besprochenen Verhältnisse geben ein bequemes Mittel zur Ermittlung der Bestandteile eines optisch-aktiven Gemisches[1]) auf Grund seiner Dispersion. An dem Falle der Menthone soll dieses näher erläutert werden.

Wie leicht ersichtlich, lässt sich aus der Gleichung (1) der Prozentgehalt der Mischung an *d*-Menthon ermitteln, falls für dieselbe der Wert von K bekannt ist, und zwar erhält man:

$$x = \frac{(\varepsilon K - \beta) . 100}{(\alpha - \beta) - K(\delta - \varepsilon)}. \quad (2)$$

Dasselbe Resultat (Berechnung von x) kann man nun auch auf anderm Wege erhalten, indem man sich der Drehungswerte der beiden Menthone und des in Frage stehenden Gemisches für eine bestimmte Spektrallinie (z. B. für die Linie D) bedient. Ist α_l die Drehung des *l*-Menthons ($l = 100$ mm, $t = 20^0$), α_d diejenige des *d*-Menthons und α die Drehung des Gemisches, so haben wir:

$$\alpha = \frac{x . \alpha_d}{100} + \frac{(100 - x)\alpha_l}{100}$$

und:

$$x = \frac{100(\alpha - \alpha_l)}{\alpha_d - \alpha_l}. \quad (3)$$

Geht man von *l*-Menthon und *d*-Isomenthon mit bekannter Drehung aus, indem man aus denselben verschiedene Gemische bereitet und dieselben auf optischem Wege analysiert, so bekommt man selbstverständlich nach beiden Methoden dasselbe Resultat. Die folgende Zusammenstellung zeigt, dass solches in der Tat zutrifft.

Tabelle 3.

x (% *d*-Menthon).

N	Berechnet nach (2)	Berechnet nach (3)	Gefunden
I	53·90	53·73	53·71
II	60·15	59·85	59·79
III	48·26	48·32	48·24
IV	40·60	40·92	40·76

[1]) Auf einem etwas andern Wege ist inzwischen E. Darmois [Compt. rend. 147, 195 (1908)] zu demselben Resultate gelangt.

Ganz andere Verhältnisse können dagegen vorliegen, wenn man ein Menthonpräparat auf unabhängigem Wege, z. B. durch Invertieren von *l*- oder *d*-Menthon (in saurem oder alkalischem Medium) herstellt.

Abgesehen von kompliziertern Fällen, kann man hier an eine partielle Razemisierung der Menthone denken, welche unter Umständen einen beträchtlichen Einfluss auf das Drehungsvermögen des resultierenden Präparates auszuüben vermag.

Sollte eine derartige Razemisierung stattfinden, so würden die beiden Methoden zu verschiedenen Werten des Prozentgehaltes x an *d*-Menthon führen.

Die folgenden für das Präparat V erhaltenen Resultate scheinen darauf hinzudeuten, dass dieses nicht der Fall ist. Die nach den Formeln (2) und (3) berechneten Resultate stimmen untereinander genügend überein.

	x
Berechnet nach der Formel (2)	67·62
„ „ „ „ (3)	67·86

Doch sind zur endgültigen Klärung der Frage weitere Versuche nötig (auch für Invertierung in saurer Lösung).

Zusammenfassung.

Es wurde die Rotationsdispersion einer Anzahl farbloser Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ketone von zyklischer Struktur gemessen.

Es ergab sich hierbei, dass eine Anzahl dieser Verbindungen vor allem aber gewisse zyklische Ketone, anomal-hohe Werte der Dispersionskoeffizienten $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ (bis 3·5) aufweisen.

In einigen Fällen (z. B. bei *d*-Isomenthon) kann man derartiges anomales Verhalten einer Inhomogenität der betreffenden Substanzen zuschreiben. In andern wieder (z. B. bei Kampfer und vielleicht bei Pulegon) ist es wahrscheinlich, dass wir hier mit einem Falle der anomalen Rotationsdispersion im Sinne A. Cottons zu tun haben, indem der höchste Punkt der Dispersionskurve im Ultraviolett liegt.

Es wurde die Rotationsdispersion der isomeren Menthone und deren Gemische untersucht und bei dieser Gelegenheit ein neuer Fall anomaler Dispersion aufgefunden.

Es ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, die Dispersionsverhältnisse zur Analyse optisch-aktiver Gemische zu benutzen.

Nachtrag während der Korrektur.

Während des Druckes dieser Abhandlung erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit des Herrn E. Darmois dessen soeben erschienene sehr interessante thèse de doctorat. Es freut mich ganz besonders, hier hervorheben zu können, dass es Herrn Darmois gelungen ist, mit Hilfe der photographischen Methode tatsächlich das Auftreten eines Rotationsmaximums im ultravioletten Teile des Spektrums für Kampfer festzustellen. Die von mir im obigen ausgesprochene Ansicht erwies sich demnach als vollkommen bestätigt.

Notiz über die Dampfdruckkurve und die Verdampfungswärme einiger schwerflüchtiger Metalle.

Von

H. C. Greenwood, M. Sc.

(Eingegangen am 2. 2. 11.)

In einer frühern Abhandlung[1]) habe ich Versuche über die Siedepunkte von Metallen mitgeteilt, deren Ergebnisse im folgenden tabellarisch noch einmal zusammengefasst sind.

Tabelle 1.

Metall	Druck in Atm.	Siedepunkt	Metall	Druck in Atm.	Siedepunkt
Blei	0·138	1320°	Wismut	0·134	1200°
	0·350	1420		0·338	1310
	1·0	1525		1·0	1420
	6·3	1870		6·3	1740
	11·7	2100		11·7	1950
Kupfer	0·1315	1980		16·5	2060
	0·338	2180	Zink	6·3	1120
	1·0	2310		11·7	1230
Silber	0·1355	1660		21·5	1280
	0·346	1780		53·0	1510
	1·0	1955	Zinn	0·133	1970
				0·345	2100
				1·0	2270

Was die benutzte Methode anlangt, und den wahrscheinlichen Fehler, der den Resultaten anhaftet, muss auf die Originalmitteilung verwiesen werden. An dieser Stelle will ich nur den bekannten Zusammenhang, welcher zwischen den Siedepunkten eines Stoffes bei verschiedenen Drucken, der Temperatur und der Verdampfungswärme nach der Thermodynamik besteht, auf die Versuchsresultate anwenden, um einen ungefähren Wert für die Verdampfungswärme der Metalle abzuleiten. Bekanntlich wird durch die Thermodynamik eine strenge Beziehung zwischen dem Dampfdruck p, dem Volumen des Mols in Dampfform V, dem Volumen des Mols in flüssiger Form v, der ab-

[1]) Proc. Roy. Soc. A. **83**, 483 (1910); vgl. auch A. **82**, 396 (1909).

soluten Temperatur der Verdampfung T und der molekularen Verdampfungswärme Q geliefert, welche lautet:

$$dp(V-v) = Q\frac{dT}{T}. \tag{1}$$

Bei den von mir studierten Fällen war das Gasvolumen immer so gross, dass das Flüssigkeitsvolumen daneben vernachlässigt werden konnte.

Indem man in Formel (1) das Flüssigkeitsvolumen gleich Null setzt und in erster Annäherung das Gasgesetz auf den gesättigten Dampf anwendet, erhält man bekanntlich[1]) den Ausdruck:

$$RT\,d\ln p = Q\frac{dT}{T}.$$

Wenn das Temperaturintervall nicht zu gross ist, so kann man dann weiter, wie ebenfalls wohl bekannt ist, für konstantes Q integrieren und erhält mit Einführung der gewöhnlichen Logarithmen die weiterhin benutzte Formel:

$$4{\cdot}571 \log p = K - \frac{Q}{T}. \tag{2}$$

Die Integrationskonstante K ergibt sich durch die Erfahrung für Stoffe, die nicht sehr weit von der Zimmertemperatur sieden, nach der Regel von Trouton nicht viel abweichend von dem Zahlenwert 20, wenn p in Atmosphären gezählt wird, so dass für solche Stoffe die Verdampfungswärme bei dem Siedepunkt unter Atmosphärendruck durch Multiplikation einer nahe an 20 gelegenen Zahl mit der absoluten Siedetemperatur unter Atmosphärendruck erhalten wird.

Für das Quecksilber lässt sich diese Berechnung an Hand älterer Beobachtungen kontrollieren.

Wenn man nämlich den Daten von Ramsay und Young[2]) eine Kurve anpasst, welche der Formel (2) entspricht, so findet man als geeignete Werte von K und Q:

$$K = 21{\cdot}8$$

und:

$$Q = 13790.$$

Tabelle 2.

Druck in Atm. p	$\frac{R}{T}\ln p - K$ berechnet	T gefunden	ΔT in Grad
0·12718	532·53	533	— 0·47
0·32461	573·76	573	+ 0·76
1·0330	634·41	633	+ 1·41
6·3904	761·10	763	— 1·90

[1]) Haber, Thermodynamics of Technical Gas-Reactions, London.

[2]) Transactions Chem. Soc. 49, 37 (1886).

Das Druckintervall, welches in der Tabelle 2 beim Quecksilber benutzt wurde, ist dasselbe, für welches ich die Siedepunkte bei andern Metallen festgestellt habe. Beim Blei, Wismut und Zink gehen meine Bestimmungen allerdings über dieses Druckintervall hinaus, indem noch für alle drei Metalle die Werte bei 11·7 Atm., ferner für das Wismut der Siedepunkt bei 16·5 Atm. und für das Zink die Werte bei 21·5 und 53·0 Atm. beobachtet worden sind. Indessen besitzen die Werte, die ich bei höhern Drucken als 6·3 Atm. bestimmt habe, nicht dasselbe Gewicht, da der Beginn des Kochens unter dem hohen Drucke schwer zu erkennen war. Während man bei geringerm Drucke die Bewegung der Flüssigkeitsoberfläche, die beim Siedepunkt eintritt, deutlich sehen kann, sind bei hohem Drucke die Wolken hinderlich, die durch Kondensation der Dämpfe entstehen, und man erkennt den Eintritt des Kochens erst, wenn die Temperatur so hoch gestiegen ist, dass Metallkügelchen mit einiger Lebhaftigkeit von der Oberfläche abgeschleudert werden. Die Siedepunkte unter Drucken von mehr als 6·3 Atm. dürften deshalb zu hoch bestimmt sein, und ich gebe diese Werte unter hohem Drucke, wo sie überhaupt angeführt werden, darum weiterhin in Klammern an. Der einfachste Übergang vom Quecksilber zu den von mir studierten Metallen scheint nun durch die Beziehung von Ramsay und Young geliefert zu werden, nach welcher für ein und denselben Dampfdruck zweier verschiedener Metalle die zugehörigen Temperaturen stets denselben Quotienten ergeben sollen, gleichviel welchen Dampfdruckwert wir herausgreifen. Beziehen wir die Formel (2) einmal auf Quecksilber und einmal auf ein anderes Metall, indem wir die Werte durch die Indices 1 und 2 unterscheiden, so erhalten wir für gleiche Werte des Dampfdrucks bei beiden Metallen:

$$K_1 - \frac{Q_1}{T_1} = K_2 - \frac{Q_2}{T_2}, \tag{3}$$

und für $K_1 = K_2$ (nach Trouton):

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = \text{konst.} \tag{3a}$$

In der Tabelle 3 ist diese Rechnung mit den von mir für Kupfer, Zinn, Silber, Blei, Wismut und Zink beobachteten Werten ausgeführt, soweit dieselben nicht über 6 Atm. hinausgehen.

Nach der folgenden Tabelle sind die Verhältniswerte $\frac{T_1}{T_2}$ mit der molekularen Verdampfungswärme des Quecksilbers zu multiplizieren um die molekulare Verdampfungswärme der entsprechenden Metalle zu liefern.

Tabelle 3.

Metall	Dampfdruck mm *Hg*	Zugehörige absolute Temperatur des Metalls T_1	des Quecksilbers T_2	$\frac{T_1}{T_2}$
Kupfer	100	2253	534	4·22
	257	2453	575	4·27
	760	2583	631	4·09
Zinn	101	2243	535	4·19
	262	2373	576	4·12
	760	2543	631	4·03
Silber	103	1933	535	3·61
	263	2053	576	3·56
	760	2228	631	3·53
Blei	105	1593	536	2·97
	266	1693	576	2·94
	760	1798	631	2·85
	4788	2143	762	2·81
Wismut	102	1473	535	2·75
	257	1583	575	2·75
	760	1693	631	2·70
	4788	2013	762	2·64
Zink	760	1191	631	1·89
	4788	1393	762	1·83

Indessen ist diese Art der Berechnung wenig befriedigend, denn wenn man die Verhältniszahlen $\frac{T_1}{T_2}$, die auf diese Weise gewonnen sind, betrachtet, so ist nicht zu verkennen, dass sie durchweg mit steigendem Drucke fallen. Dieser regelmässige Gang lässt sich beim Festhalten an der Formel (2) nur so verstehen, dass die Regel von Trouton für diese Stoffe, deren Siedepunkt sehr hoch hinaufgeht, nicht zureichend stimmt, so dass wir statt (3a) setzen müssen:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \text{konst.} = \frac{T_1}{T_2} + \frac{(K_1 - K_2)\,T_1}{Q_2}. \tag{3b}$$

Wenn man bedenkt, dass Q_2 beinahe 14000 beträgt, und darum der Bruch $\frac{T_1}{Q_2}$ immer klein gegen Eins ist, so erkennt man leicht, dass der an und für sich geringe Gang, welchen die Quotienten $\frac{T_1}{T_2}$ der Tabelle 3 mit steigendem Drucke aufweisen, eine Verschiedenheit der Werte K_1 und K_2 um mehrere ganze Einheiten andeutet, und dass diese Verschiedenheit in dem Sinne gelegen ist, dass die K-Werte für den höher siedenden Stoff grösser sind. Diesen Gedanken hat bereits Nernst in seinen „Experimental and Theoretical Applications of Ther-

modynamics to Chemistry" (New York 1907, S. 104) als eine allgemeine Regelmässigkeit aufgestellt und an nicht-metallischen Substanzen erläutert. Die Benutzung der Formel (3a) für die Ableitung der Verdampfungswärme der Metalle aus der des Quecksilbers mit Hilfe der Regel von Ramsay und Young führt also, wie ein Blick auf die Formel (3b) lehrt, zu Werten der Verdampfungswärmen, die zu niedrig sind. Das Resultat tritt wohl noch etwas klarer in die Erscheinung, wenn wir die Formel (2) direkt auf die einzelnen Metalle anwenden, indem wir für alle Metalle die Werte der Konstante $= 22$ also abgerundet gleich dem beim Quecksilber brauchbar gefundenen Werte setzen. Wir erhalten dann die in der Tabelle 4 zusammengestellten Zahlen:

Tabelle 4.

Metall und Verdampfungswärme	Druck in Atm. p	$\frac{Q}{R \ln p - 22} = T$ ber.	T gef.	T ber. $- T$ gef.
Kupfer	0·1315	2228	2253	— 25
	0·338	2401	2453	— 52
$Q = 58000$	1·0	2636	2583	+ 53
Zinn	0·133	2196	2243	— 47
	0·345	2368	2373	— 5
$Q = 57100$	1·0	2595	2543	+ 52
Silber	0·1355	1910	1933	— 23
	0·346	2057	2053	+ 4
$Q = 49600$	1·0	2255	2228	+ 27
Blei	0·138	1546	1593	— 47
	0·350	1665	1693	— 23
	1·0	1823	1798	+ 25
$Q = 40100$	6·3	2186	2143	+ 43
	(11·7	2343	2373	— 30)
Wismut	0·134	1451	1473	— 22
	0·338	1561	1583	— 22
	1·0	1714	1693	+ 21
$Q = 37700$	6·3	2055	2013	+ 42
	(11·7	2203	2223	— 20)
	(16·5	2294	2333	— 39)
Zink	1·0	1150	1191	— 41
	6·3	1379	1393	— 14
	(11·7	1478	1503	— 25)
$Q = 25300$	(21·5	1590	1553	+ 37)
	(53·0	1792	1783	+ 9)

Deutlich tritt in den Zahlen der letzten Spalte dieser Tabelle der abweichende Gang der berechneten und gefundenen Temperaturen

hervor, der sich nur bei den Werten verwischt, welche bei sehr hohen Drucken und, wie zuvor erläutert, voraussichtlich zu hoch bestimmt sind. Infolgedessen kehrt sich bei diesen Werten der Gang scheinbar um.

Bei diesem Sachverhalt erscheint es angemessen, in der Art vorzugehen, dass man den beim Quecksilber in dem benutzten Druckintervall bewährten Typus der Formel (2) zugrunde legt und K und Q für jedes Metall so wählt, dass sich die berechnete Kurve den Beobachtungen möglichst gut anschliesst. Das Ergebnis dieser Behandlungsweise der Zahlen ist in der Tabelle 5 mitgeteilt. Die Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Temperaturen entspricht jetzt nicht mehr einem regelmässigen Gang und ist ausserdem in der Mehrzahl der Fälle auf weniger als 0·75 % der absoluten Temperatur herabgemindert. Lassen wir ³/₄ % der absoluten Temperatur als Bestimmungsfehler zu,

Tabelle 5.

Metall und Verdampfungswärme	Druck in Atm. p	$\frac{Q}{R \ln p - K} = T$ ber.	T gef.	T ber. $- T$ gef.
Kupfer	0·1315	2275	2253	+ 22
$K = 27$	0·338	2422	2453	— 31
$Q = 70600$	1·0	2615	2583	+ 32
Zinn	0·133	2239	2243	— 4
$K = 29$	0·345	2375	2373	+ 2
$Q = 73900$	1·0	2548	2543	+ 5
Silber	0·1355	1926	1933	— 7
$K = 25$	0·346	2058	2053	+ 5
$Q = 55800$	1·0	2232	2228	+ 4
Blei	0·138	1573	1593	— 20
$K = 25$	0·350	1680	1693	— 13
	1·0	1820	1798	+ 22
$Q = 45500$	6·3	2132	2143	— 11
Wismut	0·134	1473	1473	0
$K = 25$	0·338	1573	1583	— 10
$Q = 42700$	1·0	1708	1693	+ 15
	6·3	2000	2013	— 13
Zink	1·0	1187	1191	— 4
$K = 24$	6·3	1401	1393	+ 8
$Q = 28500$	—	—	—	—
Quecksilber	0·12718	532·53	533	— 0·47
$K = 21·8$	0·32461	573·76	573	+ 0·76
$Q = 13790$	1·0330	634·41	633	— 1·41
	6·3904	761·10	763	— 1·90

so erscheint die Übereinstimmung befriedigend. Bei Kupfer und Zinn beobachten wir eine Unregelmässigkelt, insofern die Konstanten nicht mit steigendem Siedepunkt unter Atmosphärendruck regelmässig steigen, sondern beim Kupfer der kleinere Wert ($K = 27$) als beim Zinn ($K = 29$) herauskommt. Zur Aufklärung reichen die Beobachtungsdaten nicht aus. Auch wird man im allgemeinen nicht verkennen dürfen, dass bei der ganzen Methode nur eine annähernde Bestimmung der Werte für die Verdampfungswärme zu erreichen ist. Immerhin dürfte dieselbe damit für die untersuchten Metalle bis auf einige Prozente ihres Wertes festgestellt sein. Auf der andern Seite dürfen wohl die Temperaturen, welche man für die angeführten Metalle mit den jeweils bezeichneten Werten von Q und K nach Tabelle 5 für verschiedene Dampfdrucke berechnet, als erste Annäherung an die wahren Werte auch ziemlich weit ausserhalb der geprüften Grenzen benutzbar sein.

Herrn Prof. Dr. F. Haber danke ich für das freundliche Interesse, welches er an meinen Rechnungen genommen hat.

Die Methode des Schwebens zur Dichtebestimmung homogener fester Körper.

Von

J. L. Andreae.

(Eingegangen am 15. 2. 11.)

Wenn die Bestimmung der Dichte eines festen Körpers zu technischen Zwecken dienen muss oder zur Identifizierung eines Minerals, ist es nicht nötig, dabei die äusserste Genauigkeit in acht zu nehmen. Hat man sich aber das rein wissenschaftliche Ziel gestellt, Zahlen zu geben, welche später zur Prüfung einer Theorie des festen Aggregatzustandes der Materie nachgeschlagen werden können, so ist es geboten, möglichst genaue Zahlen anzustreben.

J. W. Retgers[1]) hat an verschiedenen Beispielen gezeigt, wie wenig die in der Literatur vorkommenden Zahlen dieser Anforderung genügen, und nachdrücklich betont, welchen Ursachen die Unsicherheit zugeschrieben werden muss; ausserdem hat er in derselben Abhandlung auseinandergesetzt, wie die Methode des Schwebens zur Erzielung einer grössern Genauigkeit dienen kann, und die Literatur mit Wahrnehmungen der Dichte von in Wasser löslichen Salzen bereichert, welche die meisten frühern an Sicherheit weit hinter sich lassen. Ich meine, dass man den von Retgers erreichten Genauigkeitsgrad durchschnittlich auf 1 : 1000 stellen kann.

Es sei mir erlaubt, im folgenden anzugeben, wie dieser Genauigkeitsgrad nicht unerheblich durch eine Modifikation in der Ausführung der Methode erhöht werden kann. Bekanntlich hat man es bei dieser Methode mit zwei Operationen zu tun, nämlich 1. aus einer schweren und einer leichten Flüssigkeit, z. B. Methylenjodid und Benzol, ein Gemenge zu bereiten, worin der vollkommen homogene Kristall schwebt, und 2. nachher das spezifische Gewicht des Gemenges zu bestimmen. Retgers macht die Bemerkung, dass die erste Operation nicht genauer als bis zur Sicherstellung der dritten Dezimale ausgeführt werden kann, und es daher unnötig sei, bei der zweiten Operation eine grössere Genauigkeit anzustreben.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 3, 289 (1889).

Der Grund aber, weshalb die erste Operation keine grössere Genauigkeit zulässt, liegt ohne Zweifel hauptsächlich in der Ausführung der Methode, wobei der Kristall in einem Scheidetrichter zum Schweben gebracht wurde, während dieser sich in der Zimmerluft befand; unter diesen Umständen sind kleine Temperaturschwankungen nicht zu vermeiden, und diese rufen in der äusserst beweglichen Flüssigkeit Konvektionsströmungen hervor, welche die genaue Wahrnehmung des Schwebens beeinträchtigen. Ausserdem hat Retgers bei der Mehrzahl seiner Bestimmungen die Flüssigkeit aus dem Scheidetrichter in ein Pyknometer abgezapft, wobei notwendig ein wenig Benzol verdampfen, und die Dichte der Flüssigkeit sich verändern muss. Beide Fehlerquellen lassen sich in der folgenden Weise vermeiden.

Auf ein Uhrglas bringt man einige Kristalle und einige Tropfen der gesättigten Lösung und sucht nun unter dem Mikroskop einige heraus, die ganz homogen sind und nicht grösser als 1 mm. Diese werden mittels Fliesspapier von der anhängenden Lösung befreit, in Benzol abgespült und jetzt in einer Reagenzröhre bei Zimmertemperatur in einer Mischung von Methylenjodid oder Äthyljodid und Benzol vorläufig zum Schweben gebracht. Die Mischung wird jetzt mitsamt den Kristallen in ein Dilatometer gegeben, dessen Kapillare einen innern Durchmesser von etwa 2 mm hat. Das Dilatometer stellt man in ein grosses Becherglas mit Wasser und erhöht oder erniedrigt die Temperatur, bis die Kristalle schweben; wenn dies der Fall ist, wird der Stand der Flüssigkeit in der Kapillare und die Temperatur abgelesen und das Dilatometer gewogen.

Wenn vorher der Inhalt des Reservoirs und der Schalenteile des Dilatometers genau bestimmt war, ist nun die Dichte der Flüssigkeit und also auch die der Kristalle bei der gegebenen Temperatur bekannt. Die Kristalle haben doch dasselbe Gewicht und Volumen als die Flüssigkeit, welche sie verdrängen, und das Gewicht des gefüllten Dilatometers ist also genau so gross, als wenn es nur Flüssigkeit enthielte.

Um genaue Resultate zu erlangen, muss man dafür sorgen, 1. das Reservoir des Dilatometers beim Anfang nicht ganz zu füllen, so dass eine kleine Luftblase übrig bleibt, die man auf und nieder bewegt, wodurch die Flüssigkeit homogen wird, und sodann einige Tropfen nachzufüllen, so dass das Niveau bis in die Kapillare steigt; 2. das Dilatometer so in das Wasser zu hängen, dass man es um seine Längsachse drehen kann; 3. an der Aussenwand des Becherglases einige Striche anzubringen, so dass man das Sinken oder Steigen der Kristalle scharf beobachten kann; 4. die Temperatur des Bades nur langsam zu ver-

ändern. Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, wird man genaue Resultate bekommen.

Weiter wird man leicht einsehen, dass die beschriebene Modifikation uns in den Stand setzt, auch bei höhern Temperaturen Bestimmungen zu machen.

Man braucht dazu nur nach der ersten Bestimmung einen Teil der Flüssigkeit aus dem Reservoir herauszunehmen und durch Methylenjodid zu ersetzen; die Kristalle werden dann in dem schwerern Flüssigkeitsgemisch schwimmen, aber durch Erhöhung der Temperatur des Bades leicht zum Schweben gebracht werden, da die Wärmeausdehnung der Flüssigkeit viel grösser ist als die der Kristalle.

Bei den folgenden Bestimmungen habe ich als Ausdehnungskoeffizienten des Glases angenommen $27 . 10^{-6}$ und beim Berechnen der wahren Gewichte das Gewicht von 1 ccm Zimmerluft gleich 1·25 mg gesetzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet t die Temperatur, p das wahre Gewicht, v das Volumen der Flüssigkeit im Dilatometer und d die Dichte.

Kalialaun, $AlK(SO_4)_2 . 12\, H_2O$. Das Salz war erhalten aus Aluminium und reiner Schwefelsäure, wobei ein wenig Salzsäure zugesetzt war; die Salzsäure wurde durch Erhitzen entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert und die klare Flüssigkeit mit einer heissen Lösung von reinem ausgekühlten Kaliumsulfat versetzt. Da die Kristalle ein wenig Eisen enthielten, wurden sie in Wasser gelöst, etwas Schwefelsäure zugesetzt und umkristallisiert. Das Salz war frei von NH_4 und von *Fe*.

Kalialaun.

Nr.	t	p	v	d
1	13·1°	29·5550	16·8582	1·7531
2	25·2	29·5750	16·8753	1·7525[5]
3	41·95	29·5690	16·8857	1·7511
4	55·9	29·5900	16·9057	1·7503
5	16·3	29·6235	16·8970	1·7532

Aus den Versuchen 1 und 4 lässt sich mit der Formel:

$$\alpha = (d_t - d_{t'}) : d_{t'} (t' - t)$$

der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 13 und 56° berechnen; man findet $\alpha = 38 . 10^{-6}$. Der Versuch 5 wurde gemacht zur Kontrolle eines etwaigen Wasserverlustes bei der vorhergehenden Erwärmung bis zu 55·9°; die Kristalle würden in diesem Falle eine zu grosse Dichte aufweisen. Die Differenz zwischen der bei 16·3° gefundenen Zahl 1·7532 und der mittels der obigen Formel berechneten 1·7529[5] ist sehr klein

und überschreitet kaum den Beobachtungsfehler, welchen ich auf 1 : 8000 in runder Zahl schätze.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4 . 7 H_2O$. Die Kristalle waren erhalten durch Umkristallisieren des reinen Handelspräparates, welches eine Spur Chlor enthielt; die Kristalle waren chlorfrei.

Magnesiumsulfat.

Nr.	*t*	*p*	*v*	*d*
6	14·0°	28·352	16·8843	1·6792
7	17·5	28·3415	16·8854	1·6784
8	26·54	28·370	16·9151	1·6772
9	35·4	28·272	16·8745	1·6754

Aus den Versuchen 6 bis 9 berechnet man als Ausdehnungskoeffizienten zwischen 14 und 35° $106 . 10^{-6}$.

Nach den vorigen Versuchen habe ich noch versucht, eine Beobachtung bei 46° zu machen; die Kristalle wurden aber bei dieser Temperatur infolge Wasserverlust während der Beobachtung immer schwerer, und die Oberfläche wurde matt.

Eisensulfat, $FeSO_4 . 7 H_2O$. Die Kristalle waren aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Eisensulfat.

Nr.	*t*	*p*	*v*	*d*
10	14·4°	32·073	16·8914	1·8988
11	37·6	32·0505	16·9050	1·8959
12	15·1	32·086	16·8976	1·8989

Aus den Versuchen 10 und 11 berechnet man den Ausdehnungskoeffizienten $66 . 10^{-6}$; der Versuch 12 beweist, dass die Erwärmung auf 37·6 keinen Wasserverlust zur Folge hatte.

Zinksulfat, $ZnSO_4 . 7 H_2O$. Dieses Salz erträgt keine Erwärmung bis 30°; die Kristalle wurden bei dieser Temperatur matt und während der Beobachtung fortwährend schwerer. Ich habe nur drei Versuche bei Zimmertemperatur gemacht.

Zinksulfat.

Nr.	*t*	*p*	*v*	*d*
13	17·8°	36·765	18·7017	1·9659
14	16·4	36·780	18·7104	1·9658
15	14·45	36·764	18·6955	1·9665

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 1·9661 bei 16·2°.

Mangansulfat, $MnSO_4 . 5 H_2O$. Das Salz war eisenfrei und aus reinem Chlorid mit Schwefelsäure gewonnen. Die Kristalle waren bei 8 bis 10° aus der gesättigten Lösung gebildet und vorher analysiert.

da bekanntlich bei naheliegender Temperatur auch das Salz mit $4H_2O$ anschiesst.

6·984 g der Kristalle wurden an der Quecksilberpumpe neben Schwefelsäure 24 Stunden lang bei 100° getrocknet und dann noch 3 Stunden bei 300°; der Wasserverlust war 2·5995 g. Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung $MnSO_4 . 4{\cdot}97 H_2O$.

Mangansulfat.

Nr.	t	p	v	d
16	14·4°	35·444	16·8725	2·1007
17	14·65	35·438	16·8710	2·1005

Kupfersulfat, $CuSO_4 . 5H_2O$. Kupfer wurde in Schwefelsäure und ein wenig Salpetersäure gelöst, die Lösung zum Trocknen eingedampft und umkristallisiert. Die Kristalle waren eisenfrei.

Kupfersulfat.

Nr.	t	p	v	d
18	15·6°	38·781	16·9640	2·2861
19	45·3	38·635	16·9483	2·2796
20	17·0°	38·735	16·9480	2·2855

Aus den Versuchen 18 und 19 folgt für den Wert des Ausdehnungskoeffizienten zwischen 15 und 45° $96 . 10^{-6}$. Der Versuch 20 lehrt, dass die vorhergehende Erwärmung auf 45·3° keinen Wasserverlust zur Folge gehabt hatte, denn die bei 17° gefundene Dichte war 2·2855 anstatt 2·2858.

Kaliumsulfat, K_2SO_4. Das Salz war erhalten durch Neutralisierung einer konzentrierten Lösung von reinem Carbonat des Handels mit Schwefelsäure; die Kristalle wurden noch einmal umkristallisiert.

Kaliumsulfat.

Nr.	t	p	v	d
21	16·4°	45·051	16·9190	2·6627
22	59·5	45·180	17·0485	2·6501

Aus diesen beiden Versuchen folgt, dass der Ausdehnungskoeffizient $110 . 10^{-6}$ ist.

Kaliumchromat, K_2CrO_4. Die Kristalle waren bereitet aus reinem Dichromat und Carbonat des Handels; sie enthielten kein Sulfat.

Kaliumchromat.

Nr.	t	p	v	d
23	18·6°	46·409	16·9910	2·7320
24	56·6	46·236	16·9885	2·7216

Als Ausdehnungskoeffizienten berechnet man aus diesen Versuchen $101 . 10^{-6}$.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, den Inhalt dieser Abhandlung kurz zusammenzufassen.

Es wurde eine Modifikation in der Ausführung der Methode des Schwebens beschrieben, wodurch es möglich wird, einen grössern Genauigkeitsgrad als bisher zu erzielen und den Ausdehnungskoeffizienten fester homogener Stoffe mit ziemlicher Sicherheit zu bestimmen. Dabei wurden Zahlen erhalten, welche in der folgenden Tabelle zusammengefasst sind.

Formel	Dichte	Temperatur	Ausdehnungskoeffizient $\times 10^6$	Temperaturgrenzen
$AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$	1·7532	16·3°	38	13—56
$CuSO_4 . 5 H_2O$	2·2855	17·0	96	15—45
$MnSO_4 . 5 H_2O$	2·1006	14·5	—	—
$MgSO_4 . 7 H_2O$	1·6784	17·5	106	14—35
$FeSO_4 . 7 H_2O$	1·8987	14·8	72	15—37
$ZnSO_4 . 7 H_2O$	1·9661	16·2	—	—
K_2SO_4	2·6627	16·4	110	16—59
K_2CrO_4	2·7319	18·0	101	18—56

Leider ist die Methode des Schwebens in vielen Fällen nicht anwendbar; sie erheischt nämlich vollkommen homogene Kristalle, und jeder weiss, dass es für die meisten Stoffe schwer hält, diese Bedingung zu erfüllen. Weiter ist die Methode für viele Salzhydrate, die leicht verwittern, nicht brauchbar und versagt ganz für alle Verbindungen, deren Dichte grösser als 3 ist.

Aus diesen Gründen habe ich mich bemüht, eine Methode zur Dichtebestimmung fester Körper zu finden, welche bei gleicher Genauigkeit allgemein angewendet werden kann. Ich hoffe, darüber in einer spätern Abhandlung berichten zu können.

Leiden, Februar 1911.

Die quantitativen Verhältnisse bei der Teilung eines Körpers zwischen zwei Phasen; Adsorption.

Von

Dr. Rudolf Krulla.

(Mit 18 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 11.)

Um vom einfachsten Falle auszugehen, wollen wir vorerst jenen Fall ins Auge fassen, bei dem bloss ein einziger Körper in zwei Phasen vorhanden ist, z. B.:

Die Teilung eines Körpers zwischen seine flüssige und seine gasförmige Phase.

Um alle Erscheinungen tunlichst auf einfache molekularkinetische Notwendigkeiten zurückzuführen, werden wir vor allem die molekularen Konzentrationen betrachten müssen oder, was in diesem Falle analog ist, die Dichten.

Tragen wir uns die Dichten irgend eines Gases und seiner koexistierenden flüssigen Phase als Ordinaten auf und wählen als Abszissen die zugehörigen Temperaturen, so erhalten wir stets Kurven vom Typus I in Fig. 1. Die Dichte der flüssigen Phase sinkt, die der gasförmigen steigt mit zunehmender Temperatur immer rascher, bis zuletzt bei der kritischen Temperatur die Dichten beider Phasen einen gleich grossen Wert annehmen.

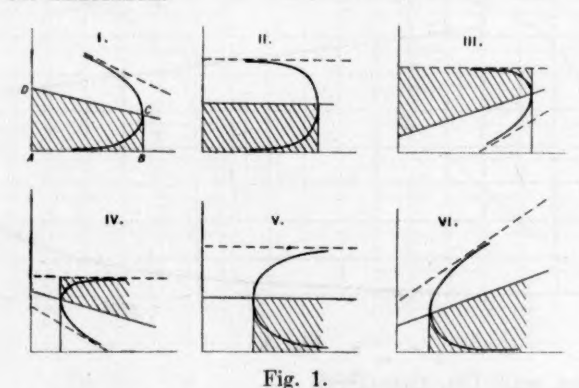


Fig. 1.

Nach Cailletet und Mathias[1]) nimmt nun das arithmetische Mittel zwischen der Dichte des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit mit der Temperatur linear ab. Wir sehen das Zutreffen dieser Regel an einer der Figg. 2, 3, 4 oder 5.

Wir wollen nun einen Schritt weiter gehen und die für verschiedene Körper erhaltenen Werte miteinander vergleichen. Der untere Ast dieser Kurven vom Typus I nähert sich asymptotisch der Abszissenachse und müsste sie beim absoluten Nullpunkte erreichen. Da sich die Punkte des obern Kurvenastes im gleichen Abstande von der Mittellinie den Punkten des untern Kurvenastes zuordnen, existiert daher auch für den obern Ast eine Asymptote, die in Fig. 1 strichliert eingezeichnet ist. Jedenfalls aber brauchen wir nur die Mittellinie und einen Ast zu

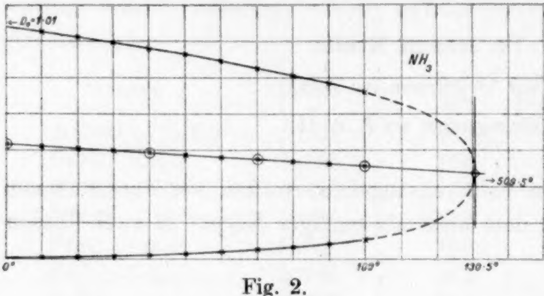


Fig. 2.

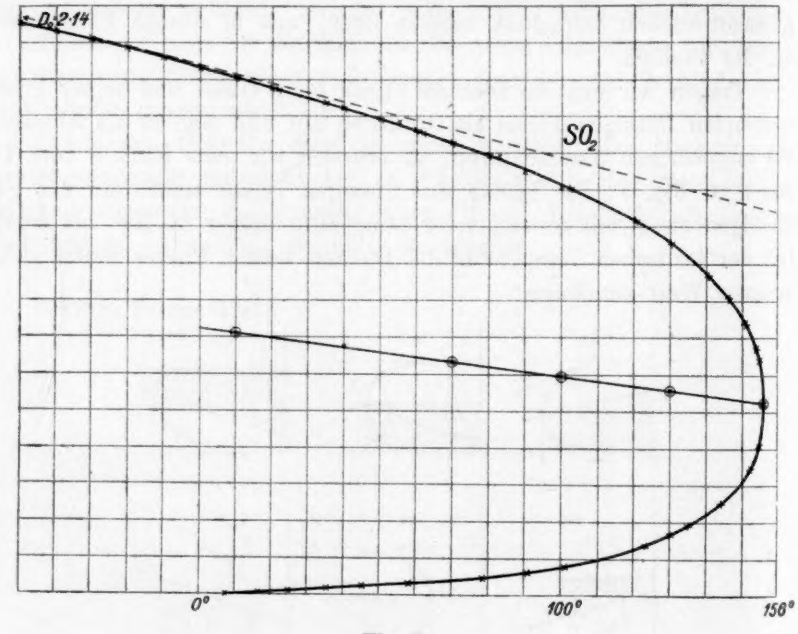


Fig. 3.

[1]) Compt. rend. **120**, 1202 (1886).

kennen, um den andern daraus zu berechnen. Für die weitern Beobachtungen geeigneter erscheint uns der untere, schraffierte Teil der Kurve vom Typus I. Wir wollen jetzt alle oben dargestellten Kurven (Figg. 2, 3, 4 und 5 derart proportional verschieben, dass wir statt der

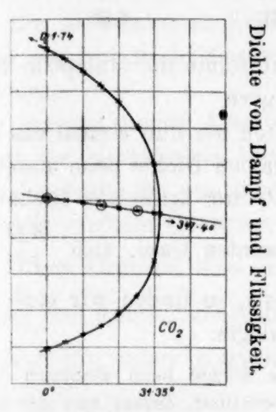


Fig. 4.

Dichte von Dampf und Flüssigkeit.

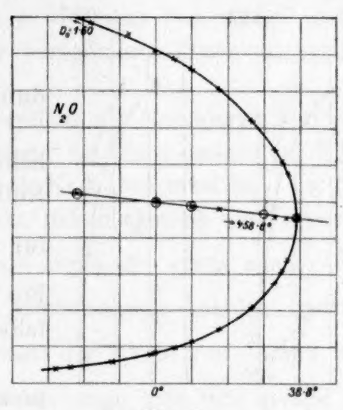


Fig. 5.

Temperatur Bruchteile der absolut gemessenen kritischen Temperatur auftragen und die Ordinaten in Bruchteilen der zugehörigen mittlern Dichten, wobei wir gleichzeitig die Kurve statt nach abwärts ein- für allemal aufwärts zeichnen wollen. Wir haben so das Trapez $ABCD$ der Fig. 1. Typus I in ein Quadrat verwandelt, aus dem wir bei Kenntnis der Dichte beim absoluten Nullpunkt und bei der kritischen Temperatur, sowie dieser selbst, die ursprüngliche Kurve leicht rückermitteln können. Die Figg. 6, 7, 8 und 9 stellen die so ermittelten Kurven für die früher benutzten Substanzen in strichlierter Zeichnung dar.

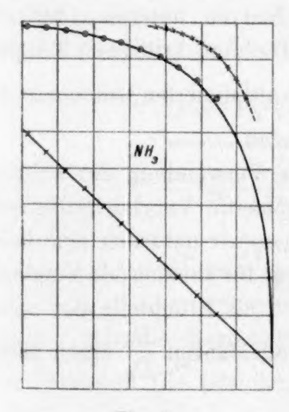


Fig. 6.

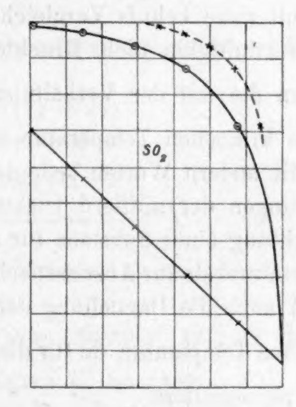


Fig. 7.

Vergleichen wir nun die Kurven untereinander, so sehen wir, dass dieselben keineswegs identisch sind. So ergeben die Kurven bei der Abszisse 0·05 als zugehörige Ordinaten für:

NH_3	SO_2	CO_2	N_2O
0·73	0·67	0·66	0·65

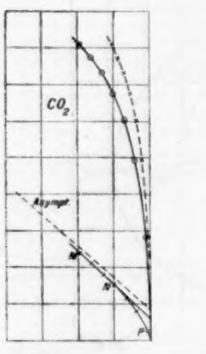


Fig. 8.



Fig. 9.

N_2O hat somit die stumpfste Rundung der Kurve.

Betrachten wir nun einmal das Verhältnis der halben Dichte beim absoluten Nullpunkt D_a zur kritischen Dichte D_k für die genannten Gase, also $\frac{AD}{BC}$ in Fig. 1, Typus I, so finden wir eine auffallende Analogie.

NB. Die Dichte beim absoluten Nullpunkte wird ermittelt, indem man die obere Asymptote bis zur Ordinate bei 0° (absolut) verlängert oder den analogen Abschnitt durch diese Mittellinie verdoppelt.

Es ergibt sich für:

	NH_3	SO_2	CO_2	N_2O
$\frac{D_A}{2} = D_a =$	0·505	1·07	0·87	0·80
$D_k =$	0·239	0·524	0·463	0·455
$\frac{D_a}{D_k} =$	2·11	2·04	1·875	1·76

Auch hier weist N_2O den kleinsten Wert von $\frac{D_a}{D_k}$ auf, und liegt es somit nahe behufs Vergleichung der Kurven untereinander als Abszissen künftighin nicht Bruchteile der absoluten kritischen Temperatur, sondern die mit der Verhältniszahl $\frac{D_a}{D_k}$ multiplizierten Bruchteile der absoluten kritischen Temperatur zu verwenden.

Mit andern Worten bedeutet dies die Verwendung der vollzogenen Änderungen der mittlern Dichte als allgemeine Vergleichsabszisse. Bei Betrachtung einer Substanz für sich können wir natürlich eine beliebige Temperaturskala zur Abszissenachse machen; für annähernde Vergleichung genügt auch die Darstellung der Abszissen als Bruchteile der absoluten kritischen Temperatur, da für die meisten Substanzen $\frac{D_a}{D_k}$ einen ähnlichen Wert repräsentiert.

Die nach diesem Prinzip umgerechneten Kurven sind in den

Fig. 6, 7, 8 und 9 in voller Linie dargestellt. Man erhält sie also aus der gestrichelten Kurve, indem man die x-Werte der Kurve punktweise mit $\frac{D_a}{D_k}$ multipliziert.

Die so erhaltenen Kurven decken sich nun fast völlig, und verbleibt uns nur noch, diese scheinbar komplizierte Kurve mathematisch zu fassen.

In einer meiner Arbeiten „Adsorption, mit besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse beim Aufsteigen von Salzlösungen im Filtrierpapier"[1]) hatte ich nun eine ganz ähnliche Kurve erhalten. Dort führte eine sehr einfache Operation zum Ziele, indem nämlich die Verwendung von $\frac{x}{y}$ als Ordinate eine gerade Linie ergab, die etwas nach dem Ursprung des Koordinatensystems die Abszissenachse schnitt. Berechnen wir nun für unsere Kurven punktweise die Werte von $\frac{x}{y}$ und tragen diese als Ordinaten auf, so erhalten wir auch hier eine gerade Linie. In nächster Nähe des Ursprungs aber (kritischer Punkt) nähert sich die neue Kurve immer rascher demselben und erreicht ihn zuletzt.

Wir haben somit keine Gerade vor uns, sondern anscheinend eine Hyperbel, deren einer Ast so rasch sich der Asymptote nähert, dass man ihn praktisch als „Gerade" bezeichnen kann.

Die weitere Berechnung dieser Geraden, bzw. Hyperbel, die auch hier, analog den zitierten Erscheinungen bei der Adsorption für alle untersuchten Stoffe praktisch identisch ist, ist bloss ein Rechenexempel, ebenso auch die Rückberechnung der wahren beobachteten Werte der Dichte von Flüssigkeit und Dampf. Es sei dies hier daher nur kurz angedeutet.

Die Verwandlung der Kurve wurde folgendermassen vollzogen (Fig. 10).

$$s = D_k + \frac{D_a - D_k}{T_k}(T_k - T_x)$$

$$\frac{y'}{s} = \frac{1 - y''}{1}, \quad y'' = 1 - \frac{y'}{s},$$

$$x'' = \frac{T_k - T_x}{T_k} \cdot \frac{D_a}{D_k}.$$

Fassen wir die Resultierende als eine „Gerade" auf, so liegt $\frac{x''}{y''}$ auf der Geraden. Die Gleichung der Kurve k'' ist dann:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 3 (1909).

$$x'' + r = m\frac{x''}{y''},$$

$$1 + \frac{r}{x''} = \frac{m}{y''},$$

oder:
$$x''y'' + ry'' - mx'' = 0.$$

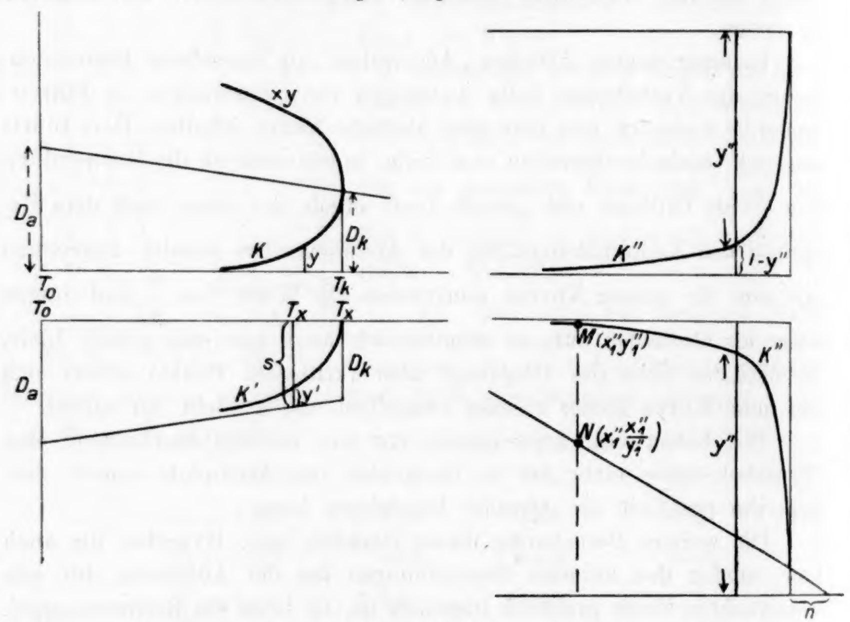


Fig. 10.

Oder aber aus zwei beobachteten Punkten mit Vermeidung von r direkt nach der Formel (für die „Gerade"):

$$x(y_1 - y_2) - y(x_1 - x_2) + x_1 y_2 - x_2 y_1 = 0.$$

r ergibt sich hieraus als Schnitt mit der x-Achse für $y'' = 0$.

Als Hyperbel aufgefasst, ergibt sich für diese:

$$b^2(\zeta + a)^2 - a^2 y^2 = a^2 b^2,$$

für die Kurve k'':

$$\zeta = x \text{ und: } \eta = \frac{x}{y},$$

daher:
$$b^2(x + a)^2 - a^2\frac{x^2}{y^2} = a^2 b^2.$$

Sind nun z. B. zwei Punkte der Kurve k'' oder hiermit der Hyperbel gegeben, so können wir a und b berechnen.

Für die Hyperbel z. B. $A(\zeta_1 \eta_1)$, $B(\zeta_2 \eta_2)$:

$$\frac{(\zeta_1 + a)^2}{a^2} - \frac{\eta_1^2}{b^2} = 1,$$

$$b^2 = \frac{\eta_1^2 a^2}{(\zeta_1 + a)^2 - a^2},$$

ferner:

$$\frac{\eta_1^2 a^2}{(\zeta_1 + a)^2 - a^2} = \frac{\eta_2^2 a^2}{(\zeta_2 + a)^2 - a^2},$$

$$(\zeta_2 + a)^2 \eta_1^2 - a^2 \eta_1^2 = (\zeta_1 + a)^2 \eta_2^2 - a^2 \eta_2^2,$$

$$a = \frac{\zeta_2^2 \eta_1^2 - \zeta_1^2 \eta_2^2}{2(\zeta_1 \eta_2^2 - \zeta_2 \eta_1^2)}.$$

Nehmen wir z. B. die in Fig. 8 enthaltene „Hyperbel" der Kohlensäure. Wir hätten die zwei Punkte M (0·193, 0·238) und N (0·101, 0·150) experimentell bestimmt und wollten nun die Ordinate im Punkte P mit $\zeta = 0{\cdot}0075$, also sehr nahe am kritischen Punkte berechnen. Nach der eben abgeteilten Formel berechnet sich a, die horizontale Achse der Hyperbel wie folgt:

$$a = \frac{0{\cdot}101^2 . 0{\cdot}238^2 - 0{\cdot}193^2 . 0{\cdot}150^2}{2 . (0{\cdot}193 . 0{\cdot}150^2 - 0{\cdot}101 . 0{\cdot}238^2)},$$

$$a = \frac{-0{\cdot}0002603}{-0{\cdot}0027570},$$

$$\underline{a = 0{\cdot}0944,} \quad \underline{a^2 = 0{\cdot}00891136,}$$

hieraus b, die vertikale Achse:

$$b^2 = \frac{0{\cdot}238^2 . 0{\cdot}0944^2}{(0{\cdot}193 + 0{\cdot}0944)^2 - 0{\cdot}0944^2},$$

$$b^2 = \frac{0{\cdot}00050475}{0{\cdot}0736874},$$

$$\underline{b^2 = 0{\cdot}00685,} \quad \underline{b = 0{\cdot}0827.}$$

Die Gleichung unserer Hyperbel lautet somit:

$$\frac{(\zeta + 0{\cdot}0944)^2}{0{\cdot}00891136} - \frac{\eta^2}{0{\cdot}00685} = 1,$$

für $\zeta = 0{\cdot}0075$ ergibt sich:

$$\eta^2 = 0{\cdot}00685 \cdot \left(\frac{(0{\cdot}0075 + 0{\cdot}0944)^2}{0{\cdot}00891136} - 1 \right),$$

$$\eta^2 = 0{\cdot}00113025,$$

$$\underline{\eta = 0{\cdot}0336.}$$

Das Experiment ergibt für diesen Punkt 0·027 in annähernder Übereinstimmung.

In grösster Nähe des kritischen Punktes ist eben die Übereinstimmung nicht vollkommen; auch steigern sich hier die Beobachtungsfehler. In relativ geringer Entfernung bereits wird die Übereinstimmung eine vollkommene.

Wir können so einen beliebigen Punkt der „Hyperbel" oder „Geraden" berechnen und aus ihm, da $\eta = \frac{x''}{y''}$ und $x'' = \zeta$ das zugehörige y'', das nach den vorhin angeführten Formeln weiter auf y rückrechenbar ist. Haben wir unsere x-Werte nicht mit $\frac{D_a}{D_k}$ multipliziert, so müsste die Asymptote der Hyperbel überdies durch den linken obern Endpunkt des Systems, also durch den Punkt $x'' = T_0$ und $y'' = 1$ gehen, denn beim absoluten Nullpunkt herrscht offenbar keine Dampfdichte über der Flüssigkeit mehr.

Interessanter ist die Diskussion dieses Resultates. Da die „Gerade" nicht den Ursprung trifft, sondern die Abszissenachse hinter diesem schneidet, können wir sagen, dass die Eigenschaften dieser Stoffe sich nicht als Funktionen ihrer Dichte, sondern als Funktionen der um einen gewissen konstanten Betrag vermehrten Dichte ändern.

Dasselbe gilt natürlich auch für die zitierten Adsorptionserscheinungen.

Unmittelbar muss man an das Kovulumen denken, welches raumverkleinernd wirkt. Die Dichte selbst kann wohl hierdurch nicht vergrössert werden, wohl aber können alle jene kinetischen Erscheinungen, die wir mit diesen Dichteänderungen eigentlich verfolgen, durch das Kovolumen wesentlich beeinflusst werden. Auch decken sich weder die „Geraden", noch infolgedessen die Kurven völlig, sondern nur fast, und bleibt den Grössenunterschieden der Kovolumkorrektion somit die Möglichkeit der Verschiedenartigkeit offen. Die b-Werte nach van der Waals sind für SO_2 am grössten; dann folgt N_2O und hierauf CO_2 und NH_3. Die betreffenden Werte betragen nach Landolt-Börnstein in derselben Reihenfolge rund 2480, 1900, 1800, 1630; analog verschieden sind auch die Grössen der Abschnitte auf der Abszissenachse, doch kann man schwer genauere Vergleiche anstellen, da erstens die Achsenabschnitte schwer völlig genau bestimmbar sind, anderseits die b-Werte bekanntlich Funktionen des Volumens darstellen. Merkwürdig wäre allerdings die praktische Gleichheit dieser Achsenabschnitte für verschiedene Salze bei der Adsorption, indem dort die Eigenschaften der Lösung dem um ein Fünftel der Einheit vermehrten Prozentsatze proportional sind. Nahe dem kritischen Punkte aber ändern sich die

Eigenschaften nicht mehr als Funktionen der um einen konstanten Bruchteil der Einheit vermehrten Änderungen der mittlern Dichte, sondern dieser ursprünglich konstante Zuschlag wird rasch kleiner und nahe dem kritischen Punkte gleich 0. Es muss nahe dem kritischen Punkte, also dort, wo in unserm Falle die erste Korrektur am meisten in Betracht kommt, eine zweite Wirkung der Moleküle hinzutreten, welche der Volumkorrektion entgegengesetzt wirkt. Offenbar ist dies die Molekularattraktion.

Ein kinetisches Bild hiervon können wir uns machen, wenn wir uns vorstellen, dass nahe dem kritischen Punkte die Dichte der Lagerung der Moleküle im Dampfraum bereits so gross geworden ist, dass ihre Anziehung auf die Moleküle der flüssigen Phase immer mehr in Betracht kommt, indem diese Anziehung auf die flüssige Phase volumvergrössernd wirkt, also entgegengesetzt der Kovolumwirkung.

Ohne auf die Eigenschaften der erhaltenen Kurven im Detail einzugehen, möchte ich nur nochmals die Analogie der Erscheinung der ersten Korrektion und das Fehlen der Erscheinung der zweiten Korrektion bei den Adsorptionserscheinungen hervorheben, und scheint mir dies ein neuerlicher Beweis für jene Adsorptionstheorie zu sein, welche die Adsorptionserscheinungen durch Bildung einer eigenen Oberflächenphase mit andern Löslichkeitsbedingungen des Lösungsmittels zu erklären sucht.

Greifen wir nun aus der Fülle der möglichen Fälle von Kombination zweier Phasen noch jenen heraus, über den reichliches Beobachtungsmaterial vorliegt, den Fall:

Zwei flüssige Phasen.

Ebenso wie im vorigen Abschnitte sind auch hier Fälle, bei denen chemische Umsetzungen auftreten, prinzipiell ausgeschaltet. Wir wollen hier nicht die von der Temperatur unabhängige Teilung eines Körpers zwischen zwei flüssigen Phasen, sondern die gegenseitige Löslichkeit eines Systems zweier flüssiger Phasen betrachten.

Tragen wir uns wieder in einem Koordinatensystem, bei den entsprechenden Temperaturen als Abszisse, die Konzentrationen des einen der beiden Körper in seiner und in der zweiten Phase als Ordinaten auf, so erhalten wir sechs verschiedene Typen von Kurven, die alle in Fig. 1 eingetragen sind. Jene Teile dieser Kurven, welche uns zur Berechnung derselben am geeignetsten erscheinen, sind schraffiert. Auch wollen wir, wie im ersten Falle, die Kurven stets aufrecht darstellen.

Die Zahlenwerte zu diesen Figuren sind alle den Tabellen von

Landolt-Börnstein entnommen. Fig. 11 stellt uns eine Kurve vom Typus I, die Fig. 12 und 13 solche vom Typus II und Fig. 14 endlich eine Kurve vom Typus IV dar. Die Typen lassen sich natürlich teilweise ineinander verwandeln. Denn wenn wir beispielsweise in Fig. 11 statt der Konzentrationen des Methylalkohols die sich auf 1 ergänzenden Konzentrationen des Schwefelkohlenstoffs als Ordinaten auftrügen, würden wir eine Kurve vom Typus III erhalten. Für die Berechnung bleibt die Lage der Kurve natürlich mehr oder weniger gleichgültig.

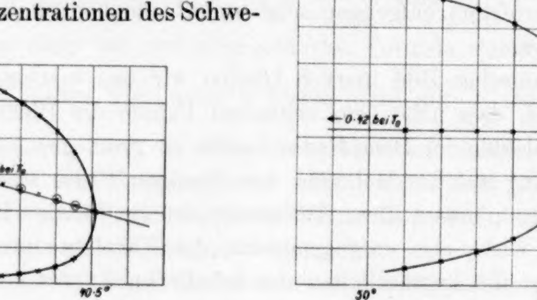


Fig. 11 (Methylalkohol und CS_2). Fig. 12 (Resorcin und Benzol).

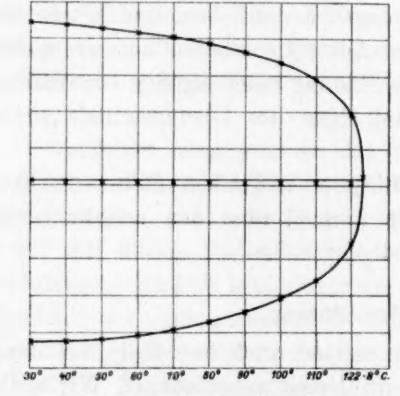


Fig. 13 (Furfurol und Wasser).

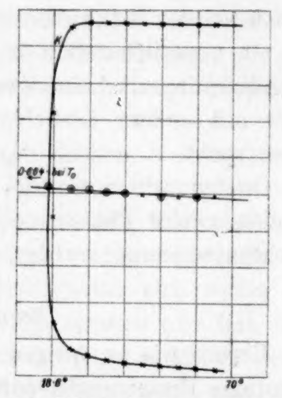


Fig. 14 (Triäthylamin und Wasser).

Auch trifft hier die Regel der geradlinig abfallenden Mittelwerte zu. Der Anschaulichkeit halber wollen wir nun einen Punkt der Kurve in Fig. 11 auf unser reduziertes System umrechnen.

Bei 35° beträgt die Konzentration des Methylalkohols in der Schwefelkohlenstoffschicht 6·8%, die mittlere Konzentration 21·3%. Wir wollen nun den Wert 6·8 in Bruchteilen der mittlern Dichte ausdrücken. Also:

$$6{\cdot}8 : 21{\cdot}3 = x : 1, \qquad x = \frac{6{\cdot}8}{21{\cdot}3} = 0{\cdot}32.$$

Da wir unsere Kurve aufrecht darstellen wollen, tragen wir diesen Wert von oben nach unten im reduzierten Koordinatensystem auf, oder wir bilden einfach die Differenz von eins: $1 - 0{\cdot}32 = 0{\cdot}68$ und tragen dies aufwärts auf. Vorher müssen wir jedoch noch die Abszisse berechnen. $(40{\cdot}5 - 35) : (272{\cdot}5 + 40{\cdot}5) = x : 1$. Die Rechnung ergibt $x = 0{\cdot}0175$. Diesen Wert multiplizieren wir noch mit $\frac{D_a}{D_k}$, also mit $\frac{1}{0{\cdot}2}$ und erhalten so $0{\cdot}0175 . 5 = 0{\cdot}0875$. Dies als Abszisse und die vorhin berechnete Zahl 0·68 als Ordinate ergibt den auf das allgemeine Vergleichskoordinatensystem reduzierten Punkt.

Wollten wir etwa die Methylalkohol-Schwefelkohlenstoffkurve bloss berechnen, nicht mit andern Kurven vergleichen, so würde eine beliebige Temperatureinteilung genügen, etwa die in der ersten Kurve verwendeten Celsiusgrade. Auch hier würden wir durch Division der x- durch die y-Werte zuletzt eine Gerade erhalten.

In unserm System nun dividieren wir 0·0875 durch 0·68 und erhalten 0·128 als Ordinate jenes Punktes gleicher Abszisse (0·0875), der bereits auf jener „Geraden“ liegen muss. Die so erhaltenen „Geraden“ zeigen aber leider, untereinander verglichen, nicht jene Ähnlichkeiten wie die im ersten Abschnitte erhaltenen.

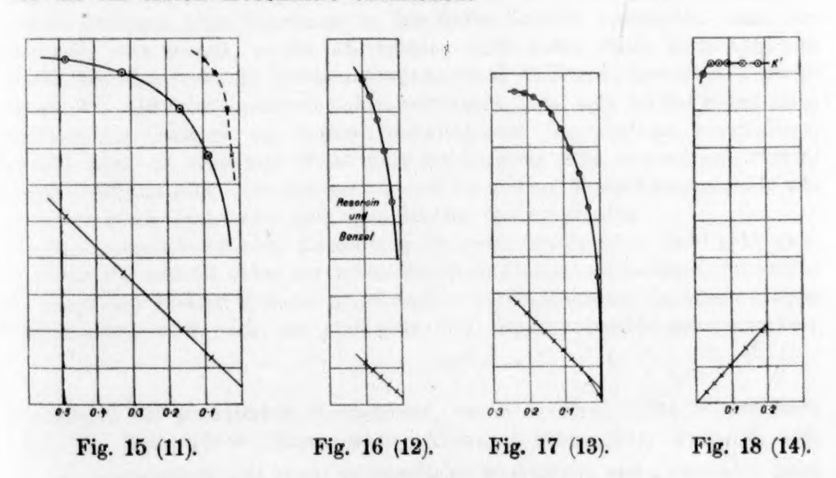


Fig. 15 (11). Fig. 16 (12). Fig. 17 (13). Fig. 18 (14).

Die Figg. 15, 16, 17 und 18 stellen die Reduktion der obigen Kurven dar, und wir sehen; dass auch hier die Werte $\frac{x}{y}$ auf einer Ge-

raden liegen. Auf einigen zeigt sich auch die letzte hyperbolische Krümmung.

Da wir nun die Gleichung dieser Geraden wie vorhin aus zwei beobachteten Punkten leicht aufstellen können, ermöglicht uns dies eine Vorausberechnung der gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse.

Das Gebiet erscheint hiermit keineswegs abgeschlossen, sondern, wie erwähnt, sind noch zahllose Fälle und Kombinationen von Phasen möglich, doch fehlt bis nun genaueres Beobachtungsmaterial, um diese scheinbar allgemein gültigen Regeln auch an diesen zu erproben und weiter zu verwerten.

Bücherschau.

Lavoisier und seine Vorläufer. Eine historisch-kritische Studie von M. Speter. 110 S. Stuttgart, F. Enke, 1910. Preis M. 3.60.

Diese Schrift enthält eine Zusammenstellung der Entdeckungsgeschichte der Oxydationstheorie, die, von Lavoisier ausgehend, rückwärts seine Vorgänger Bayen, Lomonossow, Mayow und Rey behandelt. Es wäre wohl für die Klarlegung der begrifflichen Arbeit (denn um eine solche handelt es sich) zweckmässiger gewesen, den umgekehrten Weg zu gehen und die stufenweise Erfassung und Klärung des Oxydationsbegriffes darzulegen, da sonst stets die Gefahr besteht, in die ältern, unentwickeltern Gedankenansätze mehr hineinzulegen als der Zeit und dem Zustande des Forschers entspricht.

Die Arbeit selbst ist mit grosser Sorgfalt durchgeführt, und der Verfasser hat das in Betracht kommende geschichtliche Material persönlich durchstudiert. Wenn auch der Tatbestand, wie er in den wesentlichen Zügen bereits bekannt war, hierbei keine erhebliche Änderung erfährt, so findet sich doch eine Anzahl bemerkenswerter Einzelheiten angeführt, welche die Gesamtarbeit rechtfertigen.

W. O.

Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen von R. Kremann. [Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge (XIV, 6—7)]. S. 213—288. Stuttgart, F. Enke, 1909. Preis M. 2.—.

Unter thermischer Analyse wird die Ableitung der Existenz fester Verbindungen aus der Beobachtung der Abkühlungs- (bzw. Erwärmungs-)geschwindigkeit binärer Lösungen beim Übergange in den festen Zustand verstanden. Aus dem Umstande, dass überall, wo die Abscheidung einer festen Phase beim Abkühlen eintritt, die entsprechende Erstarrungswärme einen Stillstand, bzw. eine Verlangsamung der Abkühlungsgeschwindigkeit verursacht, kann man durch Untersuchung verschiedener Gemenge das Schmelzpunktdiagramm des Systems konstruieren, welches dann in bekannter Weise über die Existenz etwa vorhandener Verbindungen Auskunft gibt. Die Anwendung und Ausbildung dieses Verfahrens ist insbesondere durch Tammann und seine Schüler bewirkt worden.

Die zusammenfassende Darstellung in dem vorliegenden Heft geht ganz elementar vor und ist daher zur ersten Einführung besonders geeignet. Es werden die Hauptfälle binärer Systeme grundsätzlich durchgenommen; in einem kleinen Schlusskapitel wird auch der einfachste Fall ternärer Gebilde gekennzeichnet.

W. O.

Grundlagen der praktischen Metronomie, von K. Scheel. (Die Wissenschaft, Nr. 36.) XII + 168 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1911. Preis M. 5.20.

In sachgemässer und leicht verständlicher Darstellung und unterstützt durch ein ausreichendes Figurenmaterial legt der Verfasser die Hauptsachen der Messkunst von Längen, Gewichten und Räumen dar. Die relativen Gewichte, die durch die Wage bestimmt werden, nennt er Massen, was methodisch unrichtig ist; Massen

würden bestimmt werden, wenn man die betreffenden Körper in Bewegung versetzte und die Arbeiten nebst den erzielten Geschwindigkeiten mässe. Um sich von der Richtigkeit dieses Einwandes zu überzeugen, braucht man nur die Annahme zu machen, dass die bekannte Proportionalität zwischen Masse und Gewicht, deren theoretische Bedeutung bis heute unbekannt ist, nicht immer genau zutrifft: man würde dann durch die Wage immer noch richtig relative Gewichte messen, aber nicht mehr Massen.

Die experimentellen und sonstigen Einzelheiten sind natürlich, wie der Name des Verfassers von vornherein erwarten lässt, keiner Beanstandung ausgesetzt. Geschichtlich darf vielleicht bemerkt werden, dass die Beziehung der sogenannten absoluten Einheiten auf gleiche Energiemengen in den verschiedenen Formen (S. 2) erst viel später ausdrücklich erkannt worden ist, nachdem das System längst eingeführt worden war; der Berichterstatter ist der erste gewesen, der auf diese bislang instinktiv gehandhabte gegenseitige Beziehung der absoluten Einheiten hingewiesen und ihre Notwendigkeit begründet hat.

Da exakte Messung die Grundlage jedes Fortschrittes in unserm Gebiete ist, so darf auch dieses Büchlein insbesondere dem Anfänger warm empfohlen werden. Dem ältern Studenten der physikalischen Chemie wird es nicht allzuviel Neues bringen, da die Grundsätze der Messkunst in den gebräuchlichen Werken sich sachgemäss dargelegt finden. *W. O.*

Die Zustandsgleichung. Rede, gehalten bei Empfang des Nobelpreises für Physik von J. D. van der Waals. 24 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1911.

Da van der Waals zum klassischen Typus gehört, sind seine nicht zahlreichen Arbeiten tunlichst knapp und objektiv abgefasst und lassen nichts von den persönlichen Einzelheiten der Forschung an dem vorliegenden Problem erkennen. Um so lebhafter wird man das vorliegende Schriftchen begrüssen, das uns endlich einmal auch einen Einblick in die Gedankenwerkstatt dieses verschlossenen Forschers ermöglicht. Man erkennt mit grösster Deutlichkeit, wie auch der theoretische Physiker experimentell vorgeht und sein Produkt in wiederholten Neubearbeitungen allmählich der Vollendung entgegenführt, soweit eine solche erreichbar ist. Nur sind die angestellten Experimente bei ihm Rechnungen und verschiedenartige gedankliche Ansätze, also Gedankenexperimente nach dem glücklichen Ausdrucke Ernst Machs.

Die Einzelheiten würden den grössten Teil ihres Reizes verlieren, wenn sie hier in notwendig verkürzter und daher abgeschwächter Form referiert werden sollten; man muss sie notwendig im Original nachsehen. Als besonders lehrreich und erfreulich sei nur die deutlich erkennbare Genugtuung hervorgehoben, mit welcher der berühmte Verfasser, der die Molekeln von jeher als durchaus real aufzufassen gewohnt war, den gegenwärtigen Sieg dieser Anschauungen hervorhebt; er hat durchaus recht, wenn er seinen Arbeiten einen Anteil (und einen recht erheblichen) an diesem endlichen Ergebnis zuschreibt. *W. O.*

Der Stand der Indikatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe von A. Thiel. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. XVI). 116 S. Stuttgart, F. Enke, 1911.

In klarer und objektiver Weise behandelt der Verfasser die lange schwebende Streitfrage, ob bei der Farbänderung der Indikatoren gleichzeitig Konstitutions-

änderungen stattfinden oder nicht. Bemerkenswerterweise hat die Beantwortung dieser Frage für die praktische Anwendung der Indikatoren überhaupt kaum irgendwo eine Bedeutung; diese lassen sich experimentell wie sogar rechnerisch weitgehend so behandeln, als wäre die einfache, vom Berichterstatter aufgestellte Theorie, nach welcher die Farbverschiedenheit auf Ionisierung beruht, zutreffend. Andererseits hatte der Berichterstatter sich seinerzeit, als er im Interesse der Rationalisierung der analytischen Chemie jene Theorie entwickelte, überhaupt nicht die Frage gestellt, ob etwa bei dem Ionisierungsvorgang noch nebenbei eine Umlagerung oder Konstitutionsveränderung angenommen werden solle oder nicht, denn ein Bedürfnis nach einer solchen Frage lag nicht vor. Ein solches entstand erst, als bestimmte Ansichten über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe aufgestellt wurden, die dann mit den beobachteten Tatsachen irgendwie in Übeinstimmung gebracht werden mussten. So betont denn der Verfasser auch sachgemäss, dass seine Arbeit nur diese theoretische Frage nach der Konstitution zu behandeln bestimmt sei, während die ältern Arbeiten, die sich auf die praktische Seite des Problems, z. B. Affinitätsmessungen mittels Indikatoren, beziehen, nur nebenbei berührt werden.

Die Darstellung ist durch ein überall hervortretendes Bestreben nach Objektivität ausgezeichnet und unterscheidet sich in dieser Beziehung von manchen Publikationen auf diesem Gebiete, die mit psychologischer Notwendigkeit um so deutlichere Betonungen der dargelegten Anschauungen brachten, je undeutlicher die experimentellen Tatsachen waren. Das Ergebnis ist, dass sich zunehmend bessere und bessere Gründe für die Annahme haben finden lassen, dass jede erhebliche Farbänderung mit Konstitutionsänderung verbunden sei. Auch die Umkehrung des Satzes lässt sich vertreten, wobei natürlich die meisten Änderungen der Lichtabsorption im unsichtbaren Spektralgebiete liegen. Ganz offen bleibt freilich die Frage, wie gross die Konstitutionsänderung sein muss, und welchen besondern Charakter sie haben muss, um sich in einer starken Absorptionsänderung auszudrücken; gerade die Arbeiten im Ultravioletten haben ergeben, dass sehr starke Eingriffe in den Bestand der Molekel oft ohne Störung der charakteristischen Absorpsion des Kerns bleiben können. Dass insbesondere die Ionisierung praktisch ohne Einfluss auf die Farbe sein soll, dürfte sich wohl schliesslich als ein (psychologisch wiederum ganz erklärliches) Überschiessen des Urteils nach der entgegengesetzten Seite ergeben. Leidet doch insgesamt die Fragestellung hier ausserordentlich bezüglich ihrer Schärfe, da der Begriff und die experimentelle Definition der Konstitutionsänderung selbst noch sehr der Präzisierung bedarf.

W. O.

Jahrbuch der technischen Sondergebiete. Übersicht über die Unterrichtseinrichtungen für die einzelnen technischen Fächer, über Sonderlaboratorien, Versuchs- und Unterrichtsanstalten, über Beiräte und Sachverständige, sowie über Fachzeitschriften und Fachkalender des deutschen Sprachgebietes. Unter Mitwirkung von Fachleuten bearbeitet von K. Escales. 1. Jahrgang. VIII + 291 S. München, J. F. Lehmann, 1910. Preis geb. M. 6.—.

Ebenso wie in dem gegenwärtigen wirtschaftlichen Leben die genialen Männer der Organisation einen unverhältnismässig viel grössern Einfluss ausüben und unvergleichlich viel grössere Erfolge erreichen, als die blossen Entdecker und Erfinder, so nähert sich auch innerhalb der reinen wie angewandten Wissenschaft

mit schnellen Schritten die Zeit, in welcher die Erfolge mehr und mehr von der Organisation, und zunehmend weniger von der freien Einzelarbeit abhängen werden. Zum Zeichen dieses Vorganges beobachten wir, wie an den verschiedensten Stellen des Wissenschaftsbetriebes organisatorische Fragen in den Vordergrund treten, und wir beboachten andererseits, dass gewisse Fortschritte der wissenschaftlichen Erkenntnis weniger und weniger von der genialen Intuition des einzelnen, als vielmehr von der Fähigkeit, eine systematische Massenarbeit zu organisieren, in ihren Ergebnissen abhängen.

Als ein Mittel solcher Organisation hat bereits sehr frühe Berzelius mit mit seinem genialen Blick den Jahresbericht, die geordnete Zusammenstellung des Vorhandenen und letztlich Geleisteten erkannt. In mannigfaltigster Weise hat sich seitdem dieser Grundgedanke entwickelt, auch wohl umgestaltet. Auch in dem vorliegenden Buche haben wir eine Anwendung desselben Gedankens.

Der Inhalt ergibt sich deutlich genug aus dem Titel. Er erstreckt sich über 71 verschiedene Gebiete, unter denen sich etwa zur Hälfte chemische finden. Daher ist ein Hinweis auf das nützliche und lehrreiche Werk auch hier am Platze.

W. O.

Leçons de Cristallographie, par G. Friedel. IV + 310 S. Paris, A. Hermann et fils, 1911. Preis 10 fr.

Dieses kurze Lehrbuch der Kristallographie bietet mancherlei Neues in der Art, wie insbesondere die grundsätzlichen Fragen behandelt werden. Es zerfällt in zwei Hauptteile, in denen einerseits das Kristallindividuum, andererseits die komplexen Kristallbildungen und die Umwandlungen erörtert werden. Der erste Teil behandelt zunächst die geometrische Kristallographie: diskontinuierliche vektorielle Eigenschaften, die Gesetze von Romé de l'Isle und von Hauy, die Hypothese der Gitter, die Symmetrie nebst Bezeichnung und Berechnung der Flächen. Dann folgt das zweite Grundgesetz der Kristallographie, das der Rationalität der symmetrischen Parameter und die Bestimmung der Grundform. Im zweiten Teile, der die physische Kristallographie behandelt, werden zunächst andere diskontinuierliche vektorielle Eigenschaften (Habitus, Ätzfiguren, Spaltflächen) betrachtet, worauf kurz die kontinuierlichen vektoriellen Eigenschaften, wie Härte, Wärmeausdehnung, Wärmeleitung, die elektrischen Eigenschaften, Erwähnung finden; ausführlich wird dagegen wegen ihrer praktischen Bedeutung die Kristalloptik behandelt.

Der zweite Teil bringt Kapitel über Zwillinge und mimetische Formen, flüssige Kristalle, Isomorphie, Polymorphie und Transformationen.

Die Darstellung ist, wie bei den bessern französischen Werken, klar und sachlich, und die Behandlung ziemlich elementar. Für Leser, denen es vor allen Dingen auf die wissenschaftlich-rationelle Seite der Angelegenheit ankommt (und das sind gerade die Leser der Zeitschrift) wird dieses nicht sehr umfangreiche Werk mit seinem guten Inhalt ein willkommenes Lehrmittel sein. *W. O.*

Beiträge zur Kenntnis der Passivität.

Von

Fr. Flade.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 1. 11.)

Um die Erscheinungen der Passivität zu erklären, muss angenommen werden, dass das passive Verhalten eines Metalles bedingt wird, durch eine beim Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand eintretende Änderung der Oberflächenbeschaffenheit. Eine endgültige Antwort auf die Frage nach der Art dieser Änderung, ist aber trotz vielfacher Bemühungen bisher noch nicht erbracht worden[1]).

Die Versuche, über die im folgenden berichtet werden soll, wurden in der Absicht unternommen, das Verhalten passiver Elektroden in bestimmter Richtung genauer zu untersuchen, als es bisher der Fall war. Die Erörterungen, die sich daran anknüpfen, beschäftigen sich mit den Eigenschaften, die wir auf Grund dieser Versuche und unter Berücksichtigung des sonstigen experimentell vorliegenden Materials der die Passivität bedingenden Oberflächenbeschaffenheit zuzuschreiben haben.

Die Versuche beschränken sich zunächst auf die Metalle Eisen, Nickel und Chrom, und in den meisten Fällen auf 0·1-norm. Schwefelsäure als Elektrolyt.

Es wurde studiert:

1. das Verhalten von in den passiven Zustand gebrachten Elektroden, wenn sie bei konstanten Versuchsbedingungen Anode in einem Stromkreis waren;

2. die Änderungen, die auftraten, wenn man, von dem nach 1 erreichten stationären Zustand ausgehend, Änderungen in den Versuchsbedingungen: Widerstand im Stromkreis und Temperatur vornahm;

3. bei Eisen und Nickel der Vorgang des Aktivwerdens, wenn der Stromkreis geöffnet wurde.

Bemerkung: Dass die Passivität durch eine gegenüber dem aktiven

---

[1]) Vgl. die zusammenfassende Übersicht bei C. Fredenhagen, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 1 (1908), auch Fr. Flade, Habilitationsschrift, Marburg (1910).

Zustand veränderte Oberflächenbeschaffenheit bedingt sei, wurde bis vor kurzem wohl allgemein angenommen. In neuerer Zeit hat aber M. Le Blanc[1]) und sein Schüler H. Kuessner[2]) Ansichten geäussert, die auf diese Annahme verzichten. Dass bei der Passivierung durch anodische Polarisation bei höhern Stromdichten andere Vorgänge an der Elektrode auftreten als bei niedern, soll dadurch bedingt sein, dass infolge von Verzögerungserscheinungen die elektromotorische Gegenkraft der bei niedern Stromdichten in überwiegendem Masse gebildeten Produkte so stark ansteigt, dass andere jetzt leichter erfolgende Vorgänge die Stromleitung bewirken. Das Wesentliche der Erscheinung wird also in den Grenzraum zwischen Elektrode und Elektrolyt verlegt. Eine Änderung der Elektrodenbeschaffenheit selbst bleibt dabei ausser Betracht.

Diese Auffassung bedeutet eine beträchtliche Erweiterung des Begriffes der Passivität. Aber sie lässt doch eine Tatsache unberücksichtigt, die wir in allen den Fällen, die bisher als typisch galten, in charakteristischer Weise beobachten, dass nämlich der passive Zustand über die Bedingungen hinaus, die ihn erzeugten, andauert, dass es sich um nicht umkehrbare Vorgänge handelt. Nach der Le Blancschen Ansicht können die an derselben Elektrode bei verschiedenen Stromdichten gebildeten Produkte in bezug auf ihre relativen Mengen verschieden sein, aber bei gleicher Stromdichte müssten sie immer gleich sein. Dies ist aber in den Fällen der typischen Passivität durchaus nicht der Fall. Man kann z. B. an einer Nickelelektrode mit derselben Stromdichte einmal quantitativ, ohne die Bildung merklicher Mengen anderer Produkte Nickeloionen in Lösung bringen, mit der man, nach vorhergegangener Polarisation mit höhern Stromdichten oder nach der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure, Sauerstoff entwickeln kann, wobei dann nur eine sehr geringe Bildung von Nickeloionen nebenhergeht. Noch ausgeprägter ist dies beim Eisen der Fall. Auch beim Chrom finden wir in etwas anderer Weise charakteristische Nichtumkehrbarkeit. In diesen Fällen reicht die Le Blancsche Erklärung nicht aus. Die Annahme einer mehr oder weniger stabilen Änderung der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche scheint mir unvermeidlich.

Versuchsanordnung.

Das verwandte Elektrodenmaterial war bei Eisen in den meisten Fällen käuflicher Blumendraht, 0·4 mm Durchmesser (von Kahlbaum

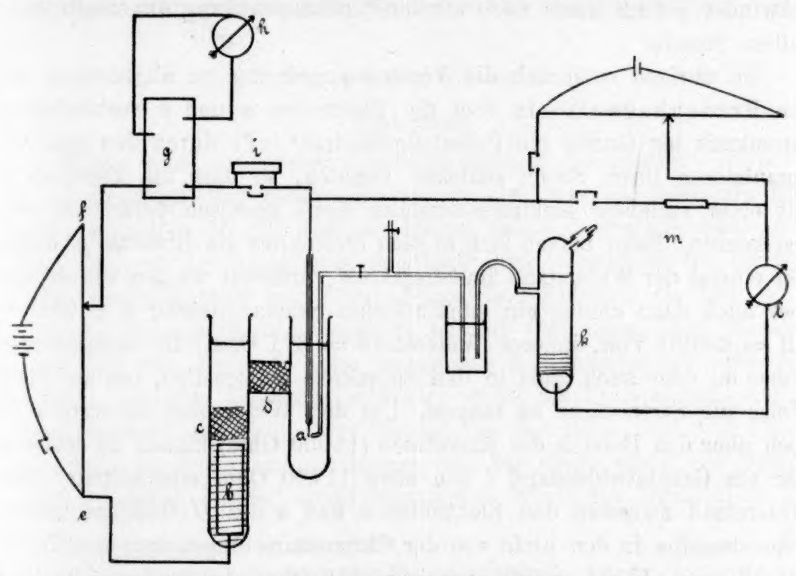
---

[1]) Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation. Abhandlungen der Bunsengesellschaft Nr. 3 (1910), S. 13.

[2]) Z. f. Elektroch. **16**, 754 (1910).

bezogen) mit 99·5 % *Fe*. Zum Vergleich wurden noch gelegentlich Versuche angestellt: mit käuflichem Stahldraht, 0·8 mm Durchmesser, mit 98·5 % *Fe*; mit feinstem Klaviersaitendraht (pro analysi) von Merck 0·2 mm Durchmesser, 99·8 % *Fe*; mit sehr reinem Elektrolyteisen der Langbein-Pfannhauser Werke[1]). Für Nickelelektroden verwandte ich käuflichen Nickeldraht, 0·5 mm Durchmesser, der an fremden Bestandteilen enthielt 1·01 % *Co*; 0·34 % *Fe*; 0·18 % *Cu*; 0·16 % *Mn*; 0·15 % *Si*; *Mg* in Spuren. Die Chromelektroden stammten von einem grössern, nach dem Goldschmidtschen Verfahren gewonnenen Stück, mit 0·66 % *Si* und 0·53 % *Fe*. Die Drahtelektroden wurden mit Paraffin oder Marineleim in ausgezogenen Glasröhren befestigt. Die Länge des herausragenden Stückes betrug 5 mm. Beim Chrom wurden kleine Stückchen mit Marineleim in einer Glasröhre so befestigt, dass die freie Oberfläche etwa 6—8 qmm betrug.

Passive Eisen- und Nickelelektroden bleiben in verdünnten Säuren nur dann dauernd in diesem Zustand, wenn sie sich in einem Stromkreis befinden, in dem sie unter dem Einfluss einer fremden elektromotorischen Kraft Anode sind. Man erreicht dies am einfachsten und



Versuchsanordnung.

Fig. 1.

[1]) Vgl. über dies Eisen, Z. f. Elektroch. **15**, 595 (1909). Den Langbein-Pfannhauser Werken möchte ich für die liebenswürdige Überlassung einer Probe auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

ohne Anwendung einer äussern Stromquelle, wenn man nach dem Vorgang von Hittorf als Gegenelektrode Platin in konzentrierter Chromsäurelösung verwendet. Um nun an den die passive Elektrode umgebenden Elektrolyten Änderungen der Temperatur usw. vornehmen zu können, ohne dadurch die Gegenelektrode zu beeinflussen, verwandte ich ein Gefäss folgender Form: ein H-Gefäss mit einem langen und einem kurzen Schenkel, der lange etwa 17 cm, der kurze 9 cm lang, innerer Durchmesser 3 cm. a ist die Eisen- usw. Elektrode. Sie konnte mit Hilfe eines kleinen Heissluftmotors in mehr oder weniger lebhafte Rotation versetzt werden. b ist ein 6×8 cm grosses, zylinderförmig gebogenes, platiniertes Platinblech, umgeben von einem Brei aus Chromtrioxyd und einer gesättigten Lösung davon. Feste Pfropfen von Glaswolle bei c und d verlangsamten die Diffusion der Chromsäure nach a hinüber, so dass während der Versuche der Raum um a herum immer frei davon blieb. Das Potential der Chromsäureelektrode ist recht gut konstant, $\varepsilon_h = + 1{\cdot}48$ V. (incl. Kontaktpotential gesättigte CrO_3-Lösung 0·1-norm. H_2SO_4), solange sie nur kleinen Stromstärken ausgesetzt ist. Bei höhern Stromstärken ist sie nicht frei von Polarisation. Diese verschwindet jedoch auch nach stärkerer Beanspruchung innerhalb einer halben Stunde.

Im übrigen entsprach die Versuchsanordnung im allgemeinen der von Fredenhagen[1]). In dem die Elektroden a und b verbindenden Stromkreis lag einmal ein Potentialgefälldraht (ef), durch den drei Akkumulatoren ihren Strom schicken konnten, so dass die Elektrode a mit einer variabeln elektromotorischen Kraft anodisch polarisiert werden konnte. Dann befand sich in dem Stromkreis ein Rheostat g, durch den einmal der Widerstand im Stromkreis verändert werden konnte, der aber auch dazu diente, ein empfindliches Skalenvoltmeter h (1 Skalenteil = 0·0001 Volt, innerer Widerstand = 371 Ohm) in verschiedener Weise an oder auch ganz in den Stromkreis zu schalten, um auf diese Weise die Stromstärke zu messen. Um den Widerstand im Stromkreis noch über den Bereich des Rheostaten (11000 Ohm) hinaus zu erhöhen, war ein Graphitwiderstand i von etwa 11400 Ohm einschaltbar. Der Widerstand zwischen den Elektroden a und b des H-Gefässes betrug, wenn dasselbe in den nicht von der Chromsäure eingenommenen Teilen mit 0·1-norm. H_2SO_4 gefüllt war, etwa 110 Ohm, der Gesamtwiderstand des Gefässes und der Zuleitungen usw. mit Ausnahme von Rheostat und Graphitwiderstand schätzungsweise 130 Ohm.

Das Potential der Elektrode a wurde gegen eine Merkurosulfat-

[1]) Zeitschrift f. physik. Chemie **63**, 14 f. (1908).

elektrode in 0·1-norm. H_2SO_4 gemessen. Deren Potential gegen die H_2 | 1-norm. $H^{\cdot}$-Elektrode wurde nach Luther und Michi[1]) zu + 0·687 Volt angenommen. Alle spätern Potentialangaben ε_h beziehen sich auf die 1-norm. Wasserstoffelektrode als Nullpunkt, das Vorzeichen entspricht der Ladung der Elektrode[2]). Das die Verbindung von der Normalelektrode k nach a hin bewirkende Bechergläschen und der Heber waren ebenfalls mit 0·1-norm. H_2SO_4 gefüllt, so dass bei den meisten Versuchen ein Flüssigkeitspotential vermieden wurde.

Die Messung der Potentialdifferenz zwischen a und k geschah nach der Kompensationsmethode mit Brücke und Akkumulator. Zum Vergleich diente ein Kadmiumnormalelement. Als Nullinstrument wurde ein Drehspulengalvanometer l mit einer Empfindlichkeit von $0{\cdot}8 . 10^{-8}$ Amp. pro Skalenteil mit vorgeschaltetem Graphitwiderstand gebraucht. Dasselbe Galvanometer diente auch dazu, schnellere Änderungen des Potentials der Elektrode a zu verfolgen, für die die Messung mit Kompensation versagte. Es liess sich im Nebenschluss an die Elektroden a und k mit vorgeschaltetem hohen Graphitwiderstand m (etwa $5 . 10^6$ Ohm) anschliessen. Die Auswertung der Galvanometerausschläge, deren gute Proportionalität kontrolliert war, geschah mit dem Kadmiumnormalelement.

Der passive Zustand.

Einleitung.

Wenn man zur kurzen Charakterisierung des passiven Zustandes zu sagen pflegt, dass passive Elektroden sich wie unangreifbare Elektroden verhalten, so gilt dies nur bis zu einem gewissen Grade. Auch wenn wir von der unter speziellen Bedingungen auftretenden beträchtlichen Angreifbarkeit bei Eisen, Nickel und Kobalt[3]) absehen, so ist doch die Unangreifbarkeit niemals absolut vorhanden. Der Minimalstrom, der sich an einer unter konstanten Bedingungen anodisch polarisierten passiven Elektrode einstellt, wenn die Polarisationsspannung nicht ausreicht, eine lebhaftere Bildung von Sauerstoff, bzw. von Chromsäureionen zu bewirken, hat immer, wie für Eisen schon von Schönbein gefunden wurde, einen merklichen Wert, der beträchtlich über

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 828 (1908).

[2]) Vgl. Potentialkommission der Bunsengesellschaft, Abegg, Auerbach und Luther, Z. f. Elektroch. **14**, 818 (1908), auch Abegg, Handbuch d. anorg. Chemie III 3, Vorwort (1907).

[3]) F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 215 (1900); H. Pick, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 713 (1901); M. Le Blanc u. M. G. Levi, Festschrift Ludwig Boltzmann 183 (1904); H. G. Byers, Journ. Chem. Soc. **30**, 2, 1718 (1908

dem des Reststroms bleibt, der sich an einer Platinelektrode von gleicher Oberfläche unter denselben Bedingungen ausbildet.

In meiner Anordnung hatte der Reststrom an einer rotierenden Platinelektrode von 8·8 qmm Oberfläche bei Zimmertemperatur in 0·1-norm. H_2SO_4 einen Wert von $0{\cdot}00016 \, . \, 10^{-4}$ Amp. Während der niedrigste Minimalstrom, den ich unter besonders günstigen Verhältnissen an einer Eisenelektrode von etwas kleinerer Oberfläche unter denselben Versuchsbedingungen beobachtete $0{\cdot}0087 \, . \, 10^{-4}$ Amp. betrug.

Es müssen sich also an den passiven Elektroden dauernd irgend welche Vorgänge vollziehen, die über diejenigen, welche den Reststrom bedingen: Diffusion von Sauerstoff aus der Elektrode heraus, oder auch Herandiffundieren depolarisierend wirkender Stoffe hinausgehen. Die einzig mögliche Annahme zur Erklärung dieser Erscheinung ist die, dass das Elektrodenmetall selbst depolarisierend wirkt, dass immer noch eine wenn auch gegenüber dem aktiven Zustand stark verminderte Angreifbarkeit besteht.

Dieser Angriff der Metalle kann in zweierlei Weise erfolgen. Einmal kann sich aus dem Metall und dem Sauerstoff, mit dem die Elektrode beladen ist, primär Metalloxyd bilden, das sich dann entweder auf der Elektrode ablagert oder in der Säure unter Salzbildung auflöst. Zweitens ist aber auch die unmittelbare Reaktion: Metall + positives Elementarquantum = Metallion möglich.

Welcher von den beiden Vorgängen sich vollzieht, oder, wenn sie beide nebeneinander verlaufen, wie sich der Stromdurchgang auf die beiden Vorgänge verteilt, das zu entscheiden, haben wir zurzeit keine Möglichkeit. Es erscheint daher zulässig und im Interesse einer grössern Einfachheit der Erörterungen zweckmässig, anzunehmen, dass nur ein einziger der beiden Vorgänge sich abspielt. Ich denke als solchen, indem ich mich dabei an die allgemeinen Vorstellungen über die Vorgänge an unangreifbaren Elektroden anschliesse, den ersten der beiden zu verwenden. Wir wollen also annehmen, dass der einzige mit Stromdurchgang verbundene Anodenvorgang die Bildung von freiem Sauerstoff ist. Dieser Sauerstoff lagert sich an oder in der Elektrodenoberfläche ab, wird aber zum Teil verbraucht zur Oxydation des Elektrodenmetalls.

Die Oxydationsgeschwindigkeit und damit die Menge des verbrauchten Sauerstoffs wird nun, wesentlich mit bedingt durch den Zustand an der Elektrode selbst, den wir als Ursache der Passivität anzusehen haben. Es ergibt sich daraus, ohne dass wir schon hier auf Einzelheiten eingehen wollen, dass die Stromstärke und damit auch

das Potential, das sich an einer passiven Elektrode unter konstanten Versuchsbedingungen einstellt, wesentlich bedingt ist durch den Grad der Passivität; die Veränderungen, die diese Grössen im Laufe der Zeit oder bei veränderten Versuchsbedingungen erfahren, werden Rückschlüsse gestatten auf Veränderungen in jenem Zustand selbst.

Eingehendere Untersuchungen in dieser Hinsicht liegen noch nicht vor. Aus den Hittorfschen[1]) Arbeiten geht hervor, dass allgemein die Stromstärke in einer Kombination: passives Metall — geeigneter Elektrolyt — Platin in Chromsäure nicht sofort einen bestimmten Wert annimmt, sondern dass der primär auftretende ziemlich kräftige Strom allmählich schwächer wird.

I. Abfall der Stromstärke.

Stationärer Zustand.

Wenn eine Eisen-, Nickel- oder Chromelektrode auf irgend eine Weise in den passiven Zustand gebracht worden ist — ich benutzte längeres Stehenlassen an der Luft, Eintauchen in konz. Salpetersäure oder anodische Polarisation mit genügend hohen Stromdichten[2]) —, so ist die unmittelbar danach sich in dem Stromkreis meiner Versuchsanordnung einstellende Stromstärke nicht konstant, sondern sie hat zunächst einen relativ hohen Wert, der aber alsbald kleiner wird, um nach längerer oder kürzerer Zeit einen Minimalwert zu erreichen.

Der Vorgang selbst verläuft bei Eisen und Nickel allgemein in der Weise, dass im Anfang, wo die Stromstärke noch relativ hoch ist, mehr oder weniger lebhafte Schwankungen derselben auftreten, die mit dem Sinken der Stromstärke kleiner werden und sich allmählich fast ganz verlieren.

Im einzelnen zeigen die Versuche ausserordentlich wechselvolle Verhältnisse, die Zeitdauer bis zur Erreichung des Minimalstromes, die Art des Abfallens, der Wert des Minimalstromes selbst, alles scheint von mannigfaltigen, schwer kontrollierbaren Bedingungen abhängig zu sein.

Irgend welche charakteristische Unterschiede in dem Verhalten der in verschiedener Weise passivierten Elektroden waren dabei nicht zu erkennen.

Ob die Elektroden rotierten oder in Ruhe blieben, schien im allgemeinen von keiner wesentlichen Bedeutung bei diesen Vorgängen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899); **34**, 385 (1900).
[2]) Vgl. darüber Fr. Flade, Habilitationsschrift. Marburg 1910. S. 15—36.

zu sein. Die Stärke des Minimalstromes wurde wenigstens nicht in merklicher Weise dadurch verändert. Die Geschwindigkeit des Abfallens der Stromstärke schien, solange sie noch ziemlich hoch war, gelegentlich durch Rühren etwas beschleunigt zu werden. Die Versuche wurden immer mit rotierender Elektrode ausgeführt.

Zur Orientierung über die ganze Art dieser Vorgänge möchte ich, ehe ich noch auf die Einzelheiten besonders eingehe, einige Versuche etwas ausführlicher beschreiben.

Eisenelektrode, 0·3 mm Durchmesser, 5 mm lang, hatte mehrere Tage an der Luft gelegen. Beim Eintauchen in die 0·1-norm. H_2SO_4 passiv. Stromstärke unmittelbar danach bei 170 Ohm Gesamtwiderstand $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-4}$ Amp. Nach 15 Sekunden wurde Widerstand eingeschaltet, so dass jetzt ein Gesamtwiderstand von 11800 vorlag, dann wurde die zeitliche Änderung von Potential und Stromstärke beobachtet.

Zeit nach dem Eintauchen in Minuten	Potential ε_h	Stromstärke	
1	+ 1·400 Volt	$0{\cdot}081 \,.\, 10^{-4}$ Amp.	Schwankungen
2	1·422 „	0·052 „ „	
3	1·436 „	0·037 „ „	
4	1·439 „	0·032 „ „	
5	1·442 „	0·029 „ „	
7	1·445 „	0·026 „ „	
9	1·448 „	0·021 „ „	
12	1·450 „	0·020 „ „	
15	1·451 „	0·019 „ „	
30	1·452 „	0·018 „ „	
45	1·451 „	0·018 „ „	

Das Endpotential liegt sehr nahe an dem der Chromsäureelektrode.

Der erreichte stationäre Zustand war einigermassen reproduzierbar. Denn, nachdem durch Anlegung einer äussern Spannung bei einer Stromstärke von $0{\cdot}330 \,.\, 10^{-4}$ Amp. 5 Minuten lang Sauerstoff an der Elektrode entwickelt worden war, zeigt sich nach dem Abstellen der äussern Spannung folgendes:

Zeit nach Abstellen der Spannung	Potential	Stromstärke
½ Min.	+ 1·454 Volt	$0{\cdot}016 \,.\, 10^{-4}$ Amp.
1 „	1·453 „	0·018 „ „
4 „	1·452 „	0·017 „ „
15 „	1·451 „	0·018 „ „

Stahlelektrode 0·7 mm Durchmesser, 5 mm lang mit HNO_3 passiviert, eingetaucht mit 170 Ohm Widerstand, primäre Stromstärke $4{\cdot}2 \,.\, 10^{-4}$ Amp. nach 15 Sekunden 11800 Ohm.

Zeit nach dem Eintauchen	Potential	Stromstärke
½ Min.	+ 1·388 Volt	0·087 . 10^{-4} Amp.
1 „	1·399 „	0·073 „ „
2 „	1·415 „	0·060 „ „
4 „	1·424 „	0·049 „ „
5 „	1·427 „	0·047 „ „
7 „	1·429 „	0·043 „ „
10 „	1·433 „	0·040 „ „
15 „	1·433 „	0·041 „ „

Von da ab blieb das Potential längere Zeit hindurch einigermassen konstant. Es blieben jedoch dauernd kleine Schwankungen in der Stromstärke bestehen. Ein reproduzierbarer stationärer Zustand war jedoch noch nicht vorhanden, denn nachdem der Widerstand im Stromkreis einige Minuten lang auf 400 Ohm verringert worden war, war das Potential auf + 1·444 Volt gestiegen, während die Stromstärke auf 0·029 . 10^{-4} Amp. gesunken war. Auch dieser Zustand war noch nicht der stationäre. Denn als mit Hilfe der äussern Spannung Sauerstoff an der Elektrode entwickelt wurde, stellte sich danach ein höheres Potential ein. 2 Minuten lang mit 0·33 . 10^{-4} Amp. Sauerstoff entwickelt.

Zeit nach Abstellen der äussern Spannung	Potential	Stromstärke
½ Min.	+ 1·457 Volt	0·021 . 10^{-4} Amp.
1½ „	1·447 „	0·026 „ „
3 „	1·449 „	0·022 „ „

Dies Potential blieb jetzt einigermassen konstant. Nach 24 Stunden wurde gefunden:

1·453	0·016

Nach Änderung des Widerstandes stellten sich dieselben Verhältnisse wieder her. 5 Minuten lang 400 Ohm, 1 Min. danach:

1·454	0·015

nach 12 Stunden:

1·452	0·017

Nickelelektrode 0·5 mm Durchmesser, 5 mm lang, längere Zeit an der Luft gelegen, eingetaucht mit 150 Ohm. Primäre Stromstärke 2·5 . 10^{-4} Amp. Nach ½ Minute 11800 Ohm eingeschaltet.

Zeit nach dem Eintauchen	Potential	Stromstärke
½ Min.	+ 1·158 Volt	0·270 . 10^{-4} Amp.
1½ „	1·188 „	0·225 „ „
2 „	1·203 „	0·210 „ „
3 „	1·212 „	0·201 „ „
4½ „	1·301 „	0·200 „

Zeit nach dem Eintauchen	Potential	Stromstärke
7 Min.	1·307 Volt	$0·186 \cdot 10^{-4}$ Amp.
17 „	1·327 „	0·159 „ „
27 „	1·337 „	0·150 „ „
60 „	1·357 „	0·129 „ „
75 „	1·359 „	0·130 „ „

Nachdem die Elektrode mehrere Stunden lang in diesem Zustand geblieben war, wurde eine äussere Spannung 2 Minuten lang angelegt, durch die das Potential der Nickelelektrode auf etwa 2·2 Volt gebracht wurde, die Stromstärke erlangte dabei einen Wert von $0·465 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Zeit nach Abstellen der Spannung	Potential	Stromstärke
$^1/_2$ Min.	+ 1·357 Volt	$0·126 \cdot 10^{-4}$ Amp.
$1^1/_2$ „	1·371 „	0·114 „ „
$3^1/_2$ „	1·377 „	0·105 „ „
20 „	1·387 „	0·093 „ „
150 „	1·407 „	0·066 „ „
240 „	1·407 „	0·063 „ „

Also auch hier wurde das Potential durch eine gesteigerte anodische Polarisation erhöht. Der jetzt erreichte Zustand schien einigermassen stationär zu sein, denn er stellte sich wieder ein, nachdem einige Minuten lang Änderungen im Widerstand vorgenommen waren.

260 Min.	1·409	0·065

Beim Chrom wird im Gegensatz zum Nickel und Eisen der endgültige Zustand sehr schnell, fast momentan erreicht, wenn die Elektrode längere Zeit an der Luft gelegen hat.

Eine Chromelektrode mit etwa 7 qmm Oberfläche wurde mit 11800 Ohm eingetaucht.

Zeit nach dem Eintauchen	Potential	Stromstärke
$^1/_2$ Min.		$0·207 \cdot 10^{-4}$ Amp.
1 „		0·207 „ „
4 „		0·205 „ „
5 „		0·203 „ „
20 „	+ 1·231 Volt	0·203 „ „
40 „	1·229 „	0·203 „ „

Die Verhältnisse blieben dann dauernd konstant bis auf minimale Schwankungen. Nach einer kräftigen anodischen Polarisation, die zur Bildung von merklichen Mengen von Chromsäure führte, stellte sich die alte Stromstärke innerhalb von $^1/_2$ Min. wieder her. Auch nach kathodischer Polarisation, die allerdings nicht bis zur Wasserstoffentwicklung getrieben war, stellte sich die alte Stromstärke in wenigen

Minuten wieder ein. Bei den Potentialen erfolgte die Wiedereinstellung nicht so schnell, da das Potential der Chromsäureelektrode bei diesen Polarisationen etwas verändert worden war. Die Änderungen der beiden Potentiale gingen jedoch ganz parallel, als das der Chromsäureelektrode wieder seinen alten Wert erlangt hatte, war dies bei dem des Chroms auch der Fall.

War die Chromelektrode durch kräftige kathodische Polarisation aktiviert worden, und wurde sie dann durch momentanen Kurzschluss passiviert, so war jedoch deutlich ein allmähliches Erreichen des Minimalstromwertes zu beobachten.

Dieselbe Elektrode wie bei dem eben beschriebenen Versuch wurde kathodisch polarisiert, nach dem Abstellen der äussern Spannung wurde für einen Moment der Widerstand auf 130 Ohm vermindert, dabei wurde die Elektrode sofort passiv, und dann 13800 Ohm eingeschaltet.

Zeit nach der Passivierung	Stromstärke
1/2 Min.	0·291 . 10−4 Amp.
1 „	0·279 „ „
2 „	0·268 „ „
3 „	0·262 „ „
4 „	0·258 „ „
5 „	0·254 „ „
6 „	0·251 „ „
9 „	0·245 „ „
12 „	0·243 „ „

Eine Verringerung des Widerstandes auf 130 Ohm während einer Minute, beschleunigte das Abfallen der Stromstärke, denn:

14 Min.	0·234 . 10−4 Amp.
16 „	0·234 „ „
1 3/8 Stunde	0·234 „ „

Gegen anodische und kathodische Polarisation verhielt sich die Elektrode, nachdem der stationäre Zustand erreicht war, ebenso wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Auffallend ist der ziemlich verschiedene Wert des Minimalstromes bei den beiden Versuchen, obgleich im ersten Fall der Widerstand kleiner (11800 Ohm) war, betrug die Stromstärke $0{\cdot}203 \,.\, 10^{-4}$ Amp., gegen $0{\cdot}234 \,.\, 10^{-4}$ im zweiten Fall mit 13800 Ohm. Als bei dem zweiten Versuch der Widerstand auch auf 11800 Ohm gebracht wurde, stieg die Stromstärke auf $0{\cdot}270 \,.\, 10^{-4}$ Amp.

Diese mit den verschiedenen Elektrodenmaterialien angestellten Versuche zeigen deutlich die charakteristischen Unterschiede in dem Ver-

halten einmal von Eisen, Stahl und Nickel auf der einen Seite und von Chrom auf der andern, dann aber auch zwischen den drei erstgenannten untereinander. Bei wiederholten Versuchen wurde dieses Verhalten trotz aller Unterschiede, die im Verlauf der einzelnen Versuche bestanden, immer wieder bestätigt.

Beschäftigen wir uns zunächst mit weichem Eisen (Blumendraht), Stahl und Nickel.

Von diesen dreien zeigt Eisen die günstigsten Verhältnisse. Die Erreichung des stationären Zustandes erfolgt ziemlich stetig, die Schwankungen der Stromstärke werden bald unmerklich klein. Die Dauer des Vorganges ist allerdings sehr verschieden, 10—15 Minuten, gelegentlich auch noch weniger, aber auch manchmal länger $^1/_2$—1 Stunde.

Die Minimalstromstärke ist relativ klein, $0{\cdot}015$—$0{\cdot}06 \,.\, 10^{-4}$ Amp. an einer Elektrode von etwa 6 qmm Oberfläche, in einem besonders günstigen Fall, wie schon S. 518 erwähnt, $0{\cdot}0087 \,.\, 10^{-4}$ Amp. Ist die Elektrode erst einige Zeit hindurch im stationären Zustand geblieben, so stellt sich derselbe auch nach einer Vermehrung oder Verminderung der Polarisationsspannung wieder her.

Die Stahlelektrode zeigt ein im allgemeinen weniger günstiges Verhalten. Sie bleibt längere Zeit im Gebiet der höhern Stromstärken, die unregelmässigen Schwankungen sind grösser. Die zuerst erreichte einigermassen stationäre Stromstärke ist wesentlich höher als die der Eisenelektrode unter gleichen Versuchsbedingungen. Die Konstanz ist jedoch nur scheinbar, tatsächlich sinkt die Stromstärke, wenn auch viel langsamer zunächst noch dauernd weiter. Bleibt die Elektrode 12—24 Stunden oder noch länger in der Versuchsanordnung, so sinkt die Stromstärke allmählich auf einen ebenso niedrigen Wert wie beim Eisen, wie der angeführte Versuch zeigt. Man kann die Geschwindigkeit dieses Vorganges vergrössern durch verstärkte anodische Polarisation. Es gelingt jedoch nicht immer, einen so kleinen Minimalwert zu erreichen; gelegentlich bleibt die Stromstärke trotz aller Bemühungen, sie herunterzubringen, auf einem höhern Wert stehen, ohne dass ein bestimmter Grund für dieses abweichende Verhalten angebbar wäre. Der stationäre Zustand, wenn er aber einmal erreicht ist, ist ziemlich stabil: die Stromstärke stellt sich nach kleinen Änderungen in der Polarisationsspannung wieder ein.

Viel unregelmässiger ist das Verhalten der Nickelelektroden. Ein stationärer Zustand, der längere Zeit hindurch bestehen bleibt, ist auch hier schliesslich, wenn auch erst nach längerer Zeit zu erreichen. Die Minimalstromstärke ist aber immer beträchtlich grösser als beim Eisen

und Stahl. Ihr Wert zeigt bei den einzelnen Versuchen häufig recht erhebliche Abweichungen.

Sehr merkwürdig ist die Erscheinung, die auch der angeführte Versuch zeigt, dass, wenn man, von dem stationären Zustand ausgehend, die anodische Polarisation etwas vermehrt, die Stromstärke nach Wiederherstellung der alten Verhältnisse, nicht, wie man normalerweise erwarten sollte, zunächst etwas kleiner bleibt und dann allmählich wieder zu dem alten Wert ansteigt, sondern dass sie im Gegenteil erst grösser ist und allmählich wieder herabsinkt. Die Erscheinung ist nicht etwa dadurch bedingt, dass nach dem Abstellen der äussern Spannung für einen Augenblick eine Umkehr der Stromrichtung stattfindet, was eine Verminderung des Grades der Passivität in leicht verständlicher Weise bedingen könnte, denn sie war auch zu beobachten, wenn die äussere Spannung so klein war, dass eine Umkehr der Stromrichtung beim Abstellen nicht eintrat.

Es sei hierüber noch folgender Versuch angeführt. Eine Nickelelektrode, 5 mm lang, 0·5 mm Durchmesser, hatte sich längere Zeit hindurch bei 11800 Ohm Widerstand passiv im Stromkreis befunden mit einer seit mehrern Stunden stabilen und sich nach Veränderungen der Polarisationsspannung wieder einstellenden Stromstärke von $0{\cdot}141 . 10^{-}$ Ampère. Die Elektrode wurde $1^1/_2$ Min. lang mit einer erhöhten Stromstärke $0{\cdot}33 . 10^{-4}$ Amp. polarisiert durch Zugabe äusserer Spannung. Nach Abstellen der äussern Spannung zeigte die Stromstärke folgende Werte:

Zeit	Stromstärke
15 Sek.	$0{\cdot}165 . 10^{-4}$ Amp.
30 „	0·159 „ „
1 Min.	0·150 „ „
$1^1/_2$ „	0·140 „ „

wieder der alte Wert, der dann konstant blieb.

War die Polarisationsstromstärke noch höher, so war die unmittelbar danach einsetzende Stromstärke ebenfalls höher.

Bei sehr kräftiger Polarisation bis zur lebhaften Sauerstoffentwicklung zeigte die Elektrode zuerst ein normales Verhalten. Die Stromrichtung ist nach Abstellen der Polarisationsspannung zuerst für einen Augenblick umgekehrt, dann geht die Stromstärke durch Null hindurch, steigt langsam an, geht über den stationären Wert hinaus, um dann allmählich auf diesen zurückzukehren, wie folgender sich an den vorhergehenden anschliessender Versuch zeigt.

Die Polarisationsstromstärke war $285 . 10^{-4}$ Amp., sie wurde 15 Sek. lang aufrecht erhalten.

Zeit nach dem Abstellen der äussern Spannung	Stromstärke
5 Sek.	$0.06 \cdot 10^{-4}$ Amp.
15 „	0·15 „ „
30 „	0·16 „ „
1 Min.	0·150 „ „
1 „ 15 Sek.	0·142 „ „
1 „ 30 „	0·141 „ „

An einer passiven Eisenelektrode konnte ich ein entsprechendes Verhalten nicht beobachten, wohl aber an einer Platinelektrode, an der sich ein stationärer Reststrom eingestellt hatte.

Chrom zeigt wieder ein etwas regelmässigeres Verhalten als Nickel. Auffallend ist, dass sich an der an der Luft gelegenen Elektrode der Minimalstrom in sehr viel kürzerer Zeit einstellt als an der durch anodische Polarisation unmittelbar aus dem aktiven Zustand heraus passivierten Elektrode, die die allmähliche Einstellung der Minimalstromstärke deutlich zeigt. Schwankungen im Gebiet der höhern Stromstärken waren nicht zu beobachten, der Übergang erfolgt ganz stetig. Die Einstellung der definitiven stationären Stromstärke, die auch nach Änderungen der Polarisationsspannung wieder erreicht wird, erfolgt mit grösserer Sicherheit und in sehr viel kürzerer Zeit als beim Nickel. Die Minimalstromstärke ist unter gleichen Versuchsbedingungen bedeutend höher als beim Eisen und etwa von der gleichen Grössenordnung wie beim Nickel. Ihr Wert zeigt bei verschiedenen Versuchen auch mit derselben Elektrode beträchtliche Unterschiede.

Als allgemeine Bemerkung möchte ich noch zu diesen Versuchen hinzufügen, dass ich niemals, auch wenn die Elektrode mehrere Tage lang, in einem Fall beim Eisen bis zu $1^1/_2$ Woche, im passiven Zustand in der Anordnung geblieben war, eine sichtbare Veränderung der Oberfläche, Bildung einer Oxydhaut oder dergleichen, beobachten konnte. Die Elektroden blieben immer metallisch blank.

Erörterungen im Anschluss an die vorhergehenden Versuche.

Die Strommengen, die dem Sauerstoffverbrauch entsprechen, der durch die Beladung der Elektrode und durch die Diffusions- usw. Vorgänge bedingt ist, die den Reststrom an einer absolut unangreifbaren Elektrode verursachen, sind, wie der Vergleich mit einer Platinelektrode gleicher Oberfläche zeigte, so klein, dass wir sie gegenüber dem Gesamtstrom vernachlässigen können.

Wir sehen nun aus den Werten für die Stromstärke, dass der Grad der Angreifbarkeit durch den eigentlichen Passivierungsvorgang, wie

sich dies ja auch schon aus den Hittorfschen Untersuchungen ergab, noch nicht sofort festgelegt wird, sondern dass er durch die fortgesetzte Einwirkung der anodischen Polarisation noch weiter bis zu einem dann ziemlich konstanten Minimalwert vermindert werden kann. Das, was oben über die Stromstärke gesagt wurde, ist ohne weiteres auf diesen Grad der Angreifbarkeit, d. h. auf den Zustand an der Elektrode zu übertragen, die Unstetigkeit in der ersten Zeit, die zuerst vorhandene Beeinflussbarkeit durch Änderungen in der Polarisationsspannung, die bei verschiedenen Versuchen auch an derselben Elektrode nicht vorhandene Übereinstimmung in den Endzuständen. Es ist also berechtigt, wenn wir von verschiedenen Graden der Passivität sprechen. Aber dies gilt nur mit Vorbehalt, denn wie besonders die zuletzt erwähnten Unterschiede in der Minimalstromstärke zeigen, sind bei den verschiedenen Versuchen die Endzustände an den Elektroden nicht identisch. Wir müssen auch verschiedene Arten des Elektrodenzustandes unterscheiden, und wir müssen mit der Möglichkeit rechnen, dass eine gleiche Minimalstromdichte unter denselben Versuchsbedingungen in verschiedener Weise zustande kommen kann. Nur innerhalb eines Versuchs scheint der einmal erreichte Endzustand einigermassen stabil zu sein, wie die häufig erwähnte Wiedereinstellung derselben Stromstärke nach Veränderungen in den Versuchsbedingungen zeigt.

Zur Charakteristik dieser Vorgänge erscheint es mir von Bedeutung, dass sie im Gegensatz zu den diskontinuierlich verlaufenden, die bei der Passivierung durch konzentrierte Salpetersäure oder durch anodische Polarisation den Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand bedingen, sich einigermassen stetig vollziehen, dass vor allem bis zur Erreichung des Endzustandes eine bestimmte Zeit gebraucht wird, die durch höhere Polarisationsspannungen abgekürzt, aber nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden kann. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich in den beiden Fällen um Vorgänge verschiedener Art handelt.

Durch was für Vorgänge aber diese allmähliche Erhöhung des Passivitätsgrades bedingt wird, darüber können wir nur Vermutungen äussern.

Von den verschiedenen Theorien würden alle die, die für das Passivwerden die Ausbildung einer ganz bestimmten Oberflächenbeschaffenheit annehmen wollten, wie die W. J. Müllersche Umlagerungstheorie oder die Oxydtheorie in ihrer einfachsten Form, ohne weitere Hilfshypothese kaum zu brauchen sein. Bei ihnen müsste der Grad der Angreifbarkeit konstant sein. Die dauernde anodische Polarisation könnte keine Ver-

minderung der Stromstärke herbeiführen, da dem dann erhöhten Potential eine höhere Sauerstoffkonzentration an der Elektrode entsprechen würde, die nun ihrerseits wieder eine vermehrte Oxydationsgeschwindigkeit zur Folge haben würde. Als Hilfshypothese könnte man eine allmählich sich vollziehende mechaniche Änderung der primär entstandenen Oberflächenbeschaffenheit annehmen oder auch die Bildung eines Oxyds, das sich in der Metall-, bzw. Oxydschicht bis zu einer bestimmten Konzentration auflöst[1]).

Die Tatsache, dass mit dauernder Polarisation die Stromstärke abnimmt, würde durch die Fredenhagensche Theorie, nach der der Sauerstoff als negativer Katalysator der Oxydationsgeschwindigkeit fungiert, recht gut erklärt werden. Schwierigkeiten würde aber machen, dass einmal der erste Teil des Vorgangs, das eigentliche Passivwerden, sehr schnell verläuft, während eine nachträgliche Erhöhung der Sauerstoffkonzentration beträchtliche Zeit braucht. Auch scheint mir die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen grösser zu sein, als dass eine einfache Reihe von Sauerstoffkonzentrationen zu ihrer Erklärung ausreichen würde. Annahmen von Änderungen in der Dicke und auch in der mechanischen Beschaffenheit der Schicht könnte auch hier wieder eine grössere Mannigfaltigkeit schaffen.

Ohne weiteres haben wir diese grössere Mannigfaltigkeit bei Oxydtheorien, die eine wechselnde Zusammensetzung der Oxydschicht zulassen würden, wozu dann auch noch eine wechselnde mechanische Beschaffenheit kommen könnte. Hier liegen wohl die einheitlichsten, aber auch die am wenigsten bestimmten Erklärungsmöglichkeiten.

Die eigentümliche Erscheinung, dass sich an einer Nickelelektrode im stationären Zustand nach gesteigerter anodischer Polarisation zuerst eine höhere Stromstärke und dementsprechend ein weniger edles Potential einstellt, könnte man vielleicht so erklären, dass an der stationären Elektrode eine Art metastabiler Übersättigungszustand besteht, der ausgelöst sich erst allmählich wieder einstellt.

II. Abhängigkeit von Potential und Stromstärke an einer passiven Elektrode vom Widerstand im Stromkreis.

Das Polarisationspotential und damit auch die aktive Masse des freien Sauerstoffs an der passiven Elektrode, da ja nach unserer Annahme der einzige mit Stromdurchgang verbundene Vorgang die Bildung freien Sauerstoffs sein soll, ist, konstantes Potential der Chromsäure-

[1]) Vgl. F. Förster, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 236 (1909).

elektrode vorausgesetzt, abhängig vom Widerstand im Stromkreis. Je geringer dieser ist, um so höher ist die Sauerstoffkonzentration.

Die höhere Sauerstoffkonzentration wird einmal die Tendenz haben, den Grad der Passivität zu erhöhen, andererseits wird ihr bei unverändertem Passivitätsgrad eine gesteigerte Oxydationsgeschwindigkeit entsprechen. Je nach dem Überwiegen des einen oder andern Vorgangs muss bei steigender Polarisationsspannung die Stromstärke sinken, diese Erscheinung haben wir ja im vorhergehenden Abschnitt kennen gelernt, nur dass die Erhöhung der Polarisationsspannung durch Vorgänge an der Elektrode selbst herbeigeführt wurde, oder die Stromstärke muss zunehmen, wie es an sich normal verhaltenden Elektroden der Fall ist. Im Grenzfall, wenn sich beide Vorgänge das Gleichgewicht halten, müsste die Stromstärke konstant bleiben.

Wie wir sahen, müssen wir dem einmal vorhandenen stationären Zustand eine gewisse Stabilität zuschreiben. Wenn wir schnell genug arbeiten, dürfen wir also erwarten, dass während der Versuche sich der Grad der Passivität nicht ändert, und wir nur den Einfluss beobachten, der durch die veränderte Sauerstoffkonzentration auf die Geschwindigkeit der Metalloxydation bei konstanter Passivität ausgeübt wird. Wir dürfen jedoch an diese Bedingung keine allzuweit gehenden Anforderungen stellen, vor allem sind ja auch umkehrbare Änderungen im Passivitätsgrade möglich, die sofort oder nach kurzer Zeit wieder zurückgehen. Die beim Nickel beobachtete Erscheinung deutet ja auf so etwas hin.

Diese Unsicherheiten sind bei der Beurteilung der folgenden Versuche zu berücksichtigen.

Sie wurden in folgender Weise angestellt. Nachdem an der passiven Elektrode längere Zeit hindurch ein stationärer Zustand bestanden hatte, wurde der Widerstand geändert und sogleich Potential und Stromstärke gemessen. Die Messungen wurden möglichst schnell ausgeführt. Es wurde nicht etwa abgewartet, bis sich ein unter den neuen Verhältnissen stationärer Zustand ausgebildet hatte. Die Einstellung der neuen Potentiale und Stromstärken erfolgte immer in sehr kurzer Zeit, sie blieben in den meisten Fällen auch über mehrere Minuten hin konstant. Die Reihenfolge in der Tabelle entspricht der der Versuche. Es wurde in der Regel erst mit steigenden Widerständen und dann mit fallenden gemessen. Ob dann weitergehende Änderungen in der Elektrodenbeschaffenheit stattgefunden hatten, ergab sich aus der Übereinstimmung, bzw. Nichtübereinstimmung der zu denselben Widerständen gehörigen Werte. Bei höhern Stromstärken ist das Potential

der Chromsäureelektrode nicht mehr ausreichend konstant, diese Werte sind eingeklammert.

1. Eisen (Blumendraht). Die Elektrode hatte längere Zeit bei einem Widerstand von 11800 Ohm im Stromkreis gestanden. Sie zeigte dabei ein Potential von $\varepsilon_h = 1{\cdot}456$ Volt und eine Stromstärke von $0{\cdot}012 . 10^{-4}$ Amp.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
130	$\varepsilon_h = +\,1{\cdot}468$	$0{\cdot}012 . 10^{-4}$ Amp.
400	1·467	0·012 „ „
800	1·466	0·012 „ „
1800	1·465	0·012 „ „
3800	1·463	0·012 „ „
10800	1·459	0·012 „ „
22200	1·445	0·012 „ „
—	—	—
11800	1·456	0·012 „ „

2. Eisen, längere Zeit mit 400 Ohm.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
400	$\varepsilon_h = +\,1{\cdot}465$	$0{\cdot}051 . 10^{-4}$ Amp.
130	1·468	—
400	1·466	0·051 „ „
800	1·465	0·051 „ „
1800	1·459	0·056 „ „
10800	1·417	0·053 „ „
22200	1·379	0·051 „ „
22200	1·378	0·051 „ „
10800	1·417	0·052 „ „
1800	1·465	0·054 „ „
400	1·467	0·057 „ „
130	1·468	—

3. Eisen.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
10800	$\varepsilon_h = +\,1{\cdot}434$	$0{\cdot}045 . 10^{-4}$ Amp.
130	1·472	—
400	1·471	0·046 „ „
800	1·469	0·046 „ „
1800	1·465	0·046 „ „
3800	1·457	0·045 „ „
10800	1·429	0·045 „ „
22200	1·392	0·044 „ „
10800	1·428	0·045 „ „

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
3800	1·456	0·045 . 10^{-4} Amp.
1800	1·465	0·046 „ „
800	1·470	0·046 „ „
400	1·471	0·046 „ „
130	1·472	—

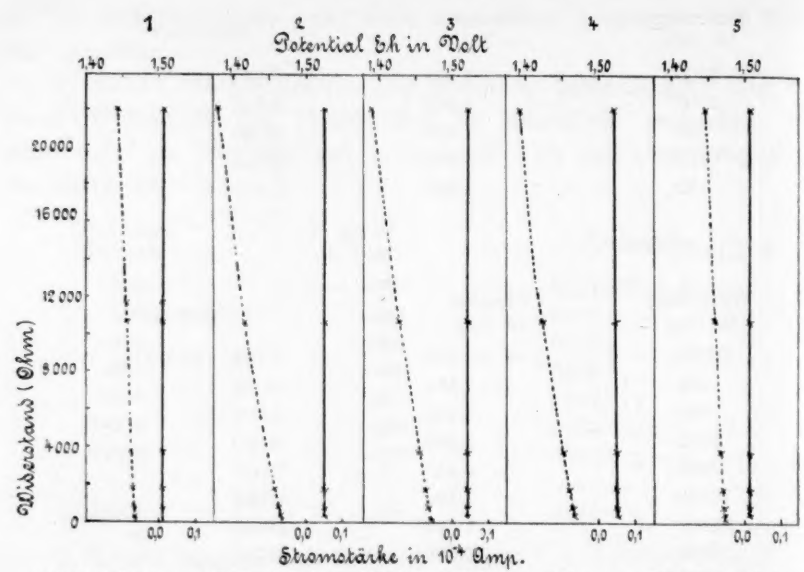
4. Stahl.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
10800	$\varepsilon_h = + 1{\cdot}427$	0·054 . 10^{-4} Amp.
400	1·464	0·052 „ „
800	1·465	0·052 „ „
1800	1·460	0·050 „ „
3800	1·452	0·049 „ „
10800	1·425	0·046 „ „
22200	1·394	0·043 „ „
10800	1·424	0·048 „ „
3800	1·451	0·053 „ „
1800	1·450	0·054 „ „
800	1·465	0·055 „ „
400	1·465	0·056 „ „
130	1·470	—

An der Elektrode schienen irgend welche Störungen vorhanden zu sein, da dauernd kleine Schwankungen auftraten.

5. Stahl.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
11800	$\varepsilon_h = + 1{\cdot}459$	0·013 . 10^{-4} Amp.
130	1·473	—
400	1·473	0·013 „ „
800	1·470	0·013 „ „
1800	1·469	0·013 „ „
3800	1·467	0·015 „ „
10800	1·457	0·015 „ „
22200	1·446	0·015 „ „
10800	1·458	0·015 „ „
3800	1·468	0·015 „ „
1800	1·470	0·015 „ „
800	1·472	0·015 „ „
400	1·472	0·015 „ „
130	1·473	—



Abhängigkeit von Potential (gestrichelt) und Stromstärke vom Widerstand im Stromkreis bei Eisen.

Fig. 2.

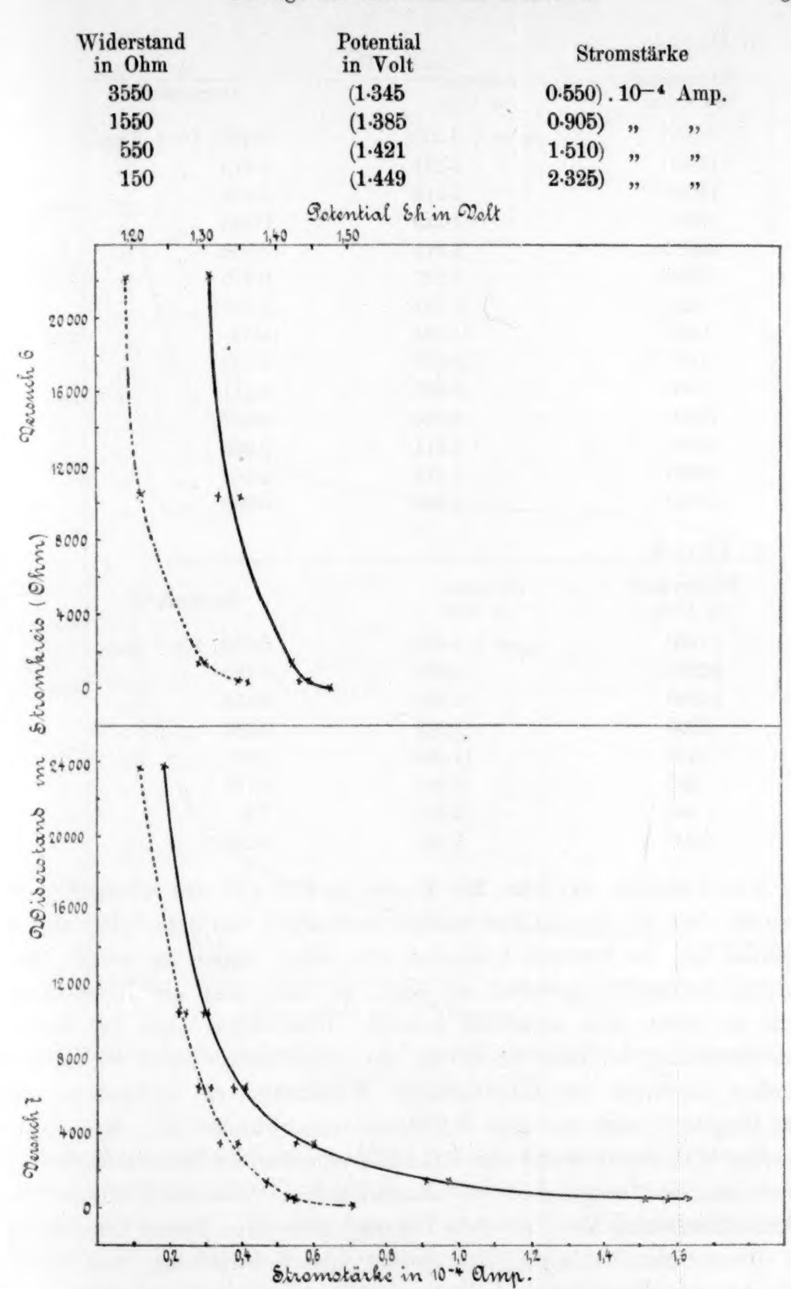
6. Nickel.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke	
150	$\varepsilon_h = +$ (1·450	8·0)	. 10^{-4} Amp.
400	(1·430	0·39—0·40)	„ „
1400	1·419	0·285	„ „
10400	1·349	0·120	„ „
22200	{ 1·311	0·081	„ „
	1·308	0·084	„ „
10400	1·318	0·120	„ „
1400	1·419	0·300	„ „
400	(1·441	0·414)	„ „
130	(1·452	8·8)	„ „

7. Nickel.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke	
150	$\varepsilon_h = +$ (1·451	2·30)	. 10^{-4} Amp.
550	(1·413	1·575)	„ „
1550	(1·383	0·975)	„ „
3550	(1·319	0·600)	„ „
6550	(1·289	0·410)	„ „
10550	1·261	0·300	„ „
23800	1·211	0·185	„ „
10500	1·273	0·295	„ „
6550	1·309	0·375	„ „

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
3550	(1·345	0·550) . 10^{-4} Amp.
1550	(1·385	0·905) „ „
550	(1·421	1·510) „ „
150	(1·449	2·325) „ „



Abhängigkeit von Potential (gestrichelt) und Stromstärke vom Widerstand im Stromkreis bei Nickel.

Fig. 3.

8. Chrom.

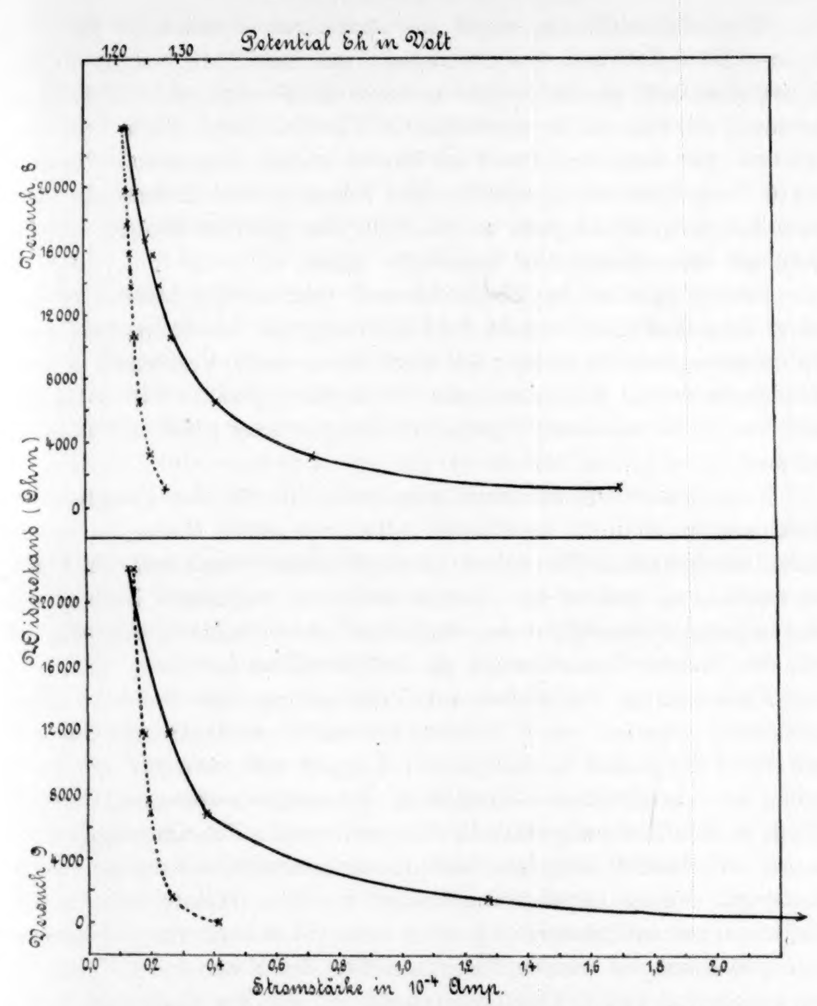
Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
13800	$\varepsilon_h = + 1{\cdot}213$	$0{\cdot}237 \,.\, 10^{-4}$ Amp.
14800	1·221	0·220 „ „
16800	1·218	0·193 „ „
19800	1·215	0·166 „ „
23800	1·211	0·136 „ „
10500	1·227	0·270 „ „
6500	(1·237	0·417) „ „
3100	(1·251	0·72) „ „
1100	(1·277	1·70) „ „
6500	(1·237	0·411) „ „
10500	1·225	0·267 „ „
23800	1·211	0·235 „ „
19800	1·215	0·162 „ „
13800	1·224	0·235 „ „

9. Chrom.

Widerstand in Ohm	Potential in Volt	Stromstärke
11800	$\varepsilon_{h_1} = + 1{\cdot}237$	$0{\cdot}252 \,.\, 10^{-4}$ Amp.
22200	1·223	0·135 „ „
11800	1·239	0.253 „ „
6800	1·249	0·373 „ „
1550	(1·283	1·27) „ „
550	(1·317	2·75) „ „
150	(1·357	7·3) „ „
11800	1·237	0·252 „ „

Die Versuche ergeben für Eisen und Stahl das überraschende Resultat, dass die Stromstärke nahezu unabhängig von dem Polarisationspotential ist. In Versuch 4 scheint, wie schon angegeben wurde, eine Störung vorhanden gewesen zu sein, so dass dort die Erscheinung nicht so schön zum Ausdruck kommt. Unmittelbar nach der Widerstandsänderung ist eine Änderung der Stromstärke höher bei abnehmendem, niedriger bei zunehmendem Widerstand zu beobachten, die aber längstens nach wenigen Sekunden verschwunden ist. Bei abnehmendem Widerstand steigt das Potential, es muss die Sauerstoffbeladung zunehmen, und umgekehrt bei zunehmendem Widerstand nimmt die Sauerstoffbeladung ab. Der erste Vorgang muss eine kleine Verstärkung der Stromstärke bedingen, der zweite eine Schwächung, wie es der Beobachtung entspricht.

Die Konstanz des Minimalstromes bei Widerstandsänderungen scheint auch bei höherer als Zimmertemperatur zu bestehen, doch sind



Abhängigkeit von Stromstärke und Potential (gestrichelt) vom Widerstand im Stromkreis beim Chrom.

Fig. 4.

die Beobachtungen nicht so sicher, weil leicht spontane Schwankungen der Stromstärke die Erscheinung überdecken. Auch scheint es hier länger zu dauern, bis die unmittelbar nach der Widerstandsänderung eintretende Änderung der Stromstärke wieder zurückgeht.

Dass die weitgehende Unabhängigkeit der Stromstärke vom Elektrodenpotential auch bei einer Erhöhung des Potentiales über das der Chromsäureelektrode hinaus besteht, zeigt noch folgender Versuch:

Eine Eisenelektrode zeigte im stationären Zustand ein Potential $\varepsilon_h = + 1{\cdot}475$ Volt und eine Stromstärke von $0{\cdot}0072 . 10^{-4}$ Amp. Durch Einschalten einer äussern Spannung wurde das Potential auf $+ 1{\cdot}575$ Volt gebracht, die Stromstärke war dabei $0{\cdot}0075 . 10^{-4}$ Amp. Nach 4 Stunden wurden die ursprünglichen Verhältnisse wieder hergestellt, Potential 1·476 Volt, Stromstärke 0·0069. Die Konstanz der Stromstärke hört natürlich auf, sobald man in die Nähe des Gebietes kommt, wo die sichtbare Entwicklung von Sauerstoff beginnt.

Solange sich an der Elektrode noch kein stabiler stationärer Zustand ausgebildet hat, besteht die Unabhängigkeit der Stromstärke vom Polarisationspotential nicht. Sie zeigt das normale Verhalten, wonach mit wachsendem Widerstand die Stromstärke sinkt. Wir haben es also hier nicht mit einer Eigenschaft des primären passiven Zustandes zu tun.

Nach unsern theoretischen Annahmen ist für das Potential der Elektrode die an ihrer Oberfläche befindliche aktive Masse des Sauerstoffs massgebend. Wir haben also aus diesen Versuchen für Eisen zu entnehmen, dass in dem einmal erreichten stationären Zustand die Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens in hohem Grade unabhängig ist von der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche.

Anmerkung. Aus den auf Veranlassung von Nernst unternommenen Arbeiten von E. Salomon[1]) und U. Grassi[2]) und aus der von W. Nernst und E. S. Merriam[3]) ergibt sich, dass für den Reststrom an unangreifbaren Elektroden innerhalb bestimmter Grenzen ebenfalls eine Unabhängigkeit der Stromstärke vom Polarisationspotential besteht. Es handelt sich aber hier um andersartige Verhältnisse. Beim Reststrom müssen Depolarisationsmittel aus dem Elektrolyten an die Elektrode herandiffundieren, bzw. es muss Sauerstoff aus ihr heraustreten, während bei meinen Eisenversuchen das Material der Elektrode depolarisierend wirkt. Dementsprechend ist dort die Stärke des Reststromes davon abhängig, ob die Elektrode bewegt wird oder nicht, was bei dem Minimalstrom nicht der Fall ist.

Nickel zeigt in ausgeprägtem Gegensatz zum Eisen eine weitgehende Abhängigkeit der Stromstärke vom Polarisationspotential. Die Stromstärke wächst mit abnehmendem Widerstand ganz beträchtlich. Dass hierbei tatsächlich merkliche Mengen von Nickel in Lösung gehen, wurde durch gelegentliche qualitative Proben festgestellt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 55 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 460 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 235 (1905).

Die Versuche leiden unter dem Übelstand, dass offenbar die Bedingung, dass der Grad der Unangreifbarkeit ungeändert bleiben soll, nicht erfüllt ist, wie die Differenzen zeigen, die im Potential und in der Stromstärke bei denselben Widerstandswerten innerhalb der Versuchsreihen auftreten. Auch die Inkonstanz der Chromsäureelektrode wirkt störend. Immerhin zeigen die Erscheinungen, wie besonders aus der graphischen Darstellung ersichtlich, einen einigermassen regelmässigen Verlauf. Wir haben im Gebiet der hohen Widerstände, also des niedrigen Polarisationspotentials, eine relativ geringe Abhängigkeit der Stromstärke vom Potential, dagegen im Gebiet der niedrigen Widerstände, des hohen Potentials, eine bedeutende Abhängigkeit der Stromstärke. Die beiden extremen Zweige der Kurve sind durch ein Gebiet, wo mittlere Verhältnisse herrschen, stetig miteinander verbunden.

Man könnte vermuten, dass im Gebiet der niedrigen Stromstärken sich das Verhalten schliesslich ganz dem des Eisens nähern würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wenn man die Stromstärke durch Gegenschalten einer äussern elektromotorischen Kraft bis auf die kleinen Werte der Eisenelektrode herunterbringt, so besteht doch noch eine deutliche Abhängigkeit der Stromstärke vom Widerstand in dem Sinn, dass mit wachsendem Widerstand die Stromstärke abnimmt. In allen Fällen wächst also die Oxydationsgeschwindigkeit in normaler Weise mit wachsender Sauerstoffkonzentration.

Das Verhalten des Chroms ähnelt dem des Nickels, bei hohen Widerständen die geringe, bei niedrigen die bedeutende Abhängigkeit der Stromstärke. Die Kurve hat eine ähnliche Gestalt wie beim Nickel. Im Gebiet der hohen Stromstärken ist eine merkliche Bildung von Chromsäure zu beobachten. Die Einzelwerte für Potential und Stromstärke stimmen innerhalb der Versuche recht gut überein, im Gegensatz zum Nickel. Bringt man an der Chromelektrode durch Gegenschalten einer elektromotorischen Kraft die Stromstärke auf die Grösse der an einer passiven Eisenelektrode sich einstellenden, so bleibt doch gerade so wie beim Nickel das normale Verhalten: Abnahme der Stromstärke mit wachsendem Widerstand, bestehen.

III. Der Einfluss der Temperatur auf Potential und Stromstärke an einer passiven Elektrode.

Höhere Temperatur beeinflusst ganz allgemein den passiven Zustand in ungünstiger Weise. Das Eintreten der Passivität wird erschwert; es ist z. B. konzentriertere Salpetersäure erforderlich oder eine höhere Stromdichte bei der anodischen Polarisation. Umgekehrt erfolgt das

Wiedereintreten der Aktivität unter sonst gleichen Bedingungen bei höherer Temperatur leichter.

Über den Einfluss der Temperatur auf den passiven Zustand selbst hat Fredenhagen[1]) einen Versuch an einer Eisenelektrode veröffentlicht. Er beobachtet die Änderungen von Potential und Stromstärke bei konstanter äusserer Polarisationsspannung. Er findet, dass die Stromstärke erst langsam und oberhalb 70° schneller zunimmt, bis bei 77° Aktivität eintritt. Das Potential steigt erst zu einem edlern Wert an, bis es bei 55° ein Maximum erreicht, um dann bald ziemlich schnell zu fallen. Dieser eigentümliche Verlauf der Potentialkurve wird von Fredenhagen nicht besonders diskutiert. Ich habe bei meinen Versuchen nie etwas Ähnliches beobachtet. Ich vermute, dass irgend eine Störung vorgelegen hat. Eventuell könnte diese dadurch bedingt sein, dass Fredenhagen als Gegenelektrode ein Platinblech ohne Depolarisator verwandte, das er mit auf die höhere Temperatur brachte.

Meine Versuche bezweckten die Abhängigkeit von Stromstärke und Potential von der Temperatur festzustellen, wenn man dabei von einer Elektrode in dem oben behandelten stationären Zustand ausgeht.

Ich verfuhr dabei in der Weise, dass ich den kurzen Schenkel des *H*-Gefässes meiner Versuchsanordnung, in dem sich die passive Elektrode befand, durch ein darunter gestelltes kleines Flämmchen erwärmte oder auch durch eine Eis—Kochsalz—Kältemischung abkühlte. Eine gute Durchmischung wurde durch die dauernd rotierende Elektrode besorgt. Die Chromsäureelektrode erfuhr dabei keine Temperaturänderung. Das Flüssigkeitspotential, das zwischen der verschieden temperierten 0·1-norm. Schwefelsäure sowohl nach der Chromsäure- wie nach der Normalelektrode hin auftrat, ist wohl gegen die Gesamtänderung des Potentials zu vernachlässigen, ebenso natürlich auch die veränderte Leitfähigkeit der Säure gegen den Gesamtwiderstand. Die Versuche begannen immer erst dann, wenn die Elektroden sich längere Zeit im stationären Zustand befunden hatten.

1. Eisen, im Stromkreis 400 Ohm.

Zeit in Min.	Temperatur	Potential	Stromstärke
0	16·5°	$\varepsilon_h = +1{\cdot}464$	0·012 . 10^{-4} Amp.
13	5·0	1·463	0·005 „ „
17	5·0	1·464	0·004 „ „
20	0·5	1·464	0·004 „ „
26	4·5	1·463	0·004 „ „

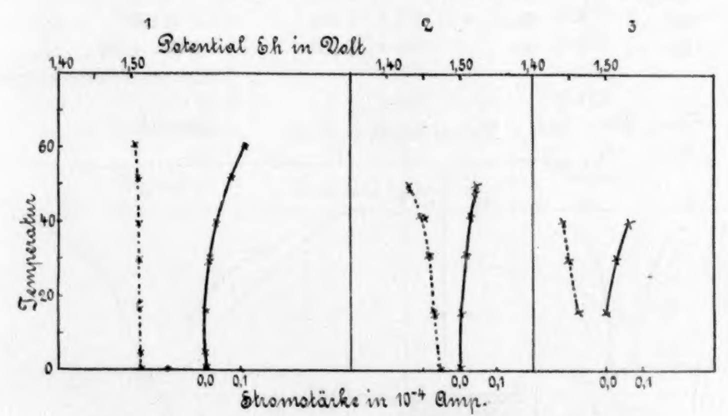
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 26 (1908).

Zeit in Min.	Temperatur	Potential	Stromstärke
30	16.5°	1.463	0.009 . 10^{-4} Amp.
35	16.5	1.463	0.009 „ „
37	29.0	1.462	0.022 „ „
42	30.0	1.462	0.020 „ „
44	39.5	1.461	0.033 „ „
50	40.1	1.461	0.036 „ „
55	52.0	1.460	0.066 „ „
60	52.3	1.459	0.075 „ „
62	61.0	1.456	0.135 „ „

Die Stromstärke beginnt von 61° an unter immer lebhafter werdenden Schwankungen zu steigen, bis sie nach einigen Minuten plötzlich einen sehr viel höhern Wert annimmt. Die Elektrode ist aktiv geworden.

2. Eisen, 11800 Ohm Widerstand im Stromkreis.

Zeit in Min.	Temperatur	Potential	Stromstärke
0	15.8°	$\varepsilon_h = +1.465$	0.007
17	0.3	1.470	0.002
22	0.2	1.470	0.002
33	15.4	1.466	0.007
74	31.0	1.457	0.018
85	31.0	1.458	0.016
90	41.3	1.453	0.033
100	41.5	1.446	0.031
105	48.7	1.431	0.049
108	50.0	1.430	0.048
nach $2^1/_2$ Stunden			
	16.8	1.467	0.003



Abhängigkeit von Potential (gestrichelt) und Stromstärke von der Temperatur bei Eisen.

Fig. 5.

3. Eisen, 11800 Ohm.

Zeit	Temperatur	Potential	Stromstärke	
0	15·9°	$\varepsilon_h = +1{\cdot}462$	0·010	
3	30·0	1·448	0·026	
18	30·2	1·448	0·026	
20	40·5	1·443	0·06—0·07	sehr unruhig, es machte sich die Neigung zum Aktivwerden bemerkbar.
23	40·5	1·047	0·06—0·09	
25	39·5	1·423	—	
30	41·3	1·413	0·066—0·022	

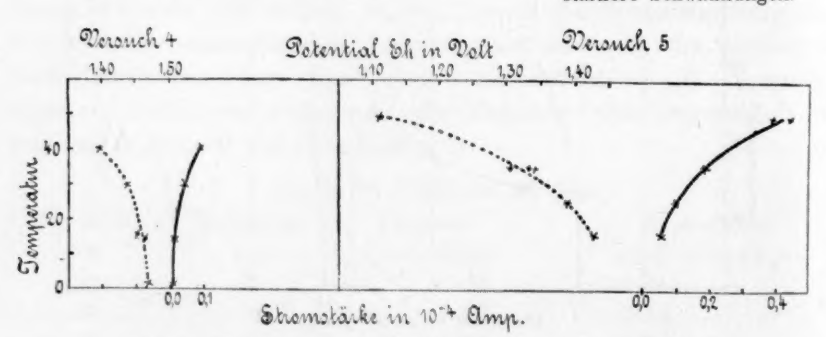
4. Stahl, 11800 Ohm im Stromkreis.

Zeit	Temperatur	Potential	Stromstärke	
0	14·0°	1·461	0·013 . 10^{-4} Amp.	
5	2·5	1·467	0·007 „ „	
11	2·5	1·467	0·007 „ „	
18	15·5	1·450	0·013 „ „	
20	30·2	1·439	0·039 „ „	
25	30·3	1·439	0·040 „ „	
28	40·3	1·397	0·091 „ „	
36	40·2	1·393	(0·105) „ „	unruhig
wieder abgekühlt				
42	14·2	1·447	0·030 „ „	

5. Stahl, 11800 Ohm im Stromkreis.

Zeit	Temperatur	Potential	Stromstärke
0	18·8°	1·427	0·050 . 10^{-4} Amp.
6	25·6	1·391	0·093 „ „
10	25·6	1·389	0·096 „ „
15	35·6	1·332	0·177 „ „
20	35·6	1·301	0·195 „ „
25	50	1·107	0·39—0·45 „ „

stärkere Schwankungen.



Abhängigkeit von Potential (gestrichelt) und Stromstärke von der Temperatur bei Eisen.

Fig. 6.

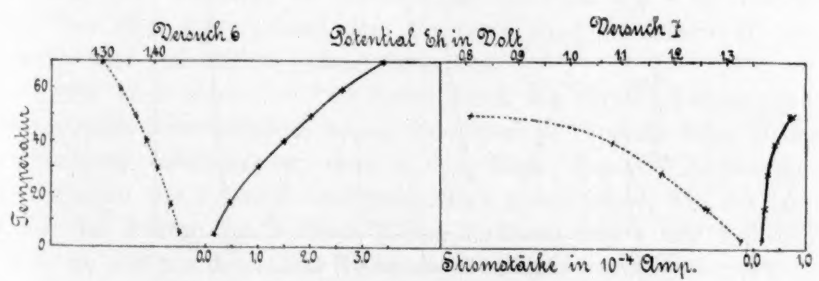
6. Nickel, 400 Ohm im Stromkreis.

Zeit	Temperatur	Potential	Stromstärke
0	16·5°	1·435	0·414 . 10^{-4} Amp.
6	16·5	1·435	0·413 „ „
14	5·0	1·448	0·159 „ „
20	5·0	1·448	0·183 „ „
26	16·8	1·436	0·456 „ „
30	30·0	1·411	0·990 „ „
35	29·5	1·410	0·978 „ „
40	40·0	1·386	1·53 „ „
45	40·0	1·386	1·50 „ „
50	50·0	1·364	1·98 „ „
55	50·0	1·363	2·01 „ „
65	60·0	1·335	2·58 „ „
70	60·0	1·334	2·64 „ „
73	70·0	1·299	3·42 „ „
78	70·0	1·297	3·45 „ „

Bei einer weitern Steigerung der Temperatur auf 80° steigt die Stromstärke unaufhaltsam bis auf $32 . 10^{-4}$ Amp. Die Elektrode ist aktiv geworden.

7. Nickel, 13700 Ohm im Stromkreis.

Zeit	Temperatur	Potential	Stromstärke
—	15·0°	1·261	0·195 . 10^{-4} Amp.
0	3·0	1·327	0·135 „ „
3	3·5	1·323	0·151 „ „
9	15·0	1·257	0·201 „ „
13	27·9	1·173	0·276 „ „
16	28·2	1·183	0·270 „ „
21	39·5	1·073	0·375 „ „
24	39·8	1·073	0·372 „ „
27	50·0	0·807	0·69—0·75 „ „



Abhängigkeit von Potential (gestrichelt) und Stromstärke von der Temperatur bei Nickel.

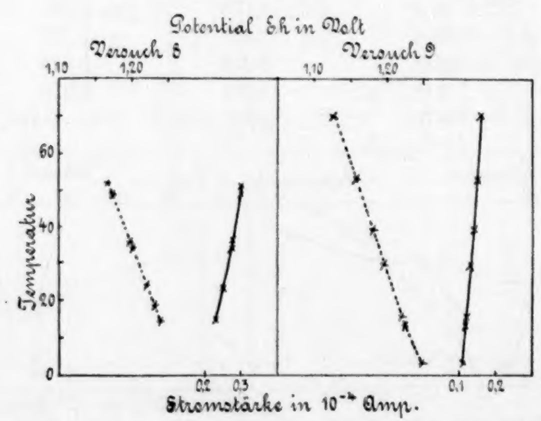
Fig. 7.

8. Chrom, 11400 Ohm im Stromkreis.

Temperatur	Potential	Stromstärke
14·5°	1·239	0·234 . 10^{-4} Amp.
24·0	1·221	0·252 „ „
24·2	1·220	0·253 „ „
34·2	1·199	0·272 „ „
36·5	1·195	0·278 „ „
52·0	1·167	0·304 „ „
49·0	1·173	0·300 „ „
nach 15 Stunden		
15	1·237	0·155 „ „

9. Chrom, 23700 Ohm im Stromkreis.

Zeit	Temperatur	Potential	Stromstärke
0	15·3°	1·221	0·120 . 10^{-4} Amp.
9	3·0	1·247	0·108 „ „
12	3·0	1·247	0·108 „ „
19	15·0	1·219	0·120 „ „
15 Stunden später			
0	13·5	1·225	0·116 „ „
3	29·5	1·195	0·130 „ „
16	29·5	1·197	0·129 „ „
20	39·0	1·179	0·137 „ „
25	39·5	1·179	0·137 „ „
33	53·0	1·157	0·148 „ „
36	53·0	1·157	0·148 „ „
40	70·5	1·129	0·161 „ „
43	70·5	1·129	0·161 „ „



Abhängigkeit von Stromstärke (gestrichelt) und Potential von der Temperatur bei Chrom.

Fig. 8.

Wie aus den Versuchstabellen und aus der graphischen Darstellung hervorgeht, ist der Gang des Potentials und der Stromstärke innerhalb eines Versuchs ein regelmässiger, solange man unter dem Temperaturgebiet bleibt, wo die Polarisationsstromstärke nicht mehr ausreicht, dauernde Passivität aufrecht zu erhalten. Das Potential sinkt mit höherer Temperatur, die Stromstärke steigt. Beide Änderungen erfolgen erst langsamer und dann allmählich schneller. Nur beim Chrom verlaufen die Kurven einigermassen geradlinig. Wir können daraus schliessen, dass die Zustandsänderungen, die an den Elektroden stattfinden, im ganzen stetig verlaufen. Wir dürfen allerdings kaum erwarten, dass der stabile Zustand, der sich bei Zimmertemperatur an der Elektrode eingestellt hat, unverändert bestehen bleibt, und dass wir nur seine Temperaturkoeffizienten beobachten. Die in der Regel vorhandene Nichtübereinstimmung der nach dem Abkühlen sich einstellenden Werte mit den ursprünglichen deutet darauf hin, dass tiefergreifende Änderungen stattgefunden haben.

Da Potential und Stromstärke durch den Widerstand im Stromkreis wesentlich bedingt werden, so wird dessen Grösse von massgebender Bedeutung für den Verlauf der Einzelversuche sein. Man vergleiche z. B. die Versuche mit Eisenelektroden 1 und 2. Der erste mit 400 Ohm zeigt eine sehr steil verlaufende Kurve für das Potential, während die Stromstärke erst langsam und dann schneller ansteigt. Bei den kleinen Widerständen, wo das Potential der passiven Elektrode nur wenig von dem der Chromsäureelektrode verschieden ist, ist die den Stromtrieb bewirkende Potentialdifferenz nur klein, geringen Änderungen in dem absoluten Potentialwert entsprechen relativ grosse Änderungen in dieser Potentialdifferenz. Bei Versuch 2 verläuft dagegen die Potentialkurve sehr viel weniger steil. Den gleichen Unterschied finden wir auch zwischen den Versuchen am Nickel 6 mit 400 Ohm uud 7 mit 13700. Nur dass hier, entsprechend dem geringern Grad der Passivität, die Kurven sehr viel stärker geneigt verlaufen.

Aber auch abgesehen von diesen durch die Versuchsbedingungen verursachten Unterschieden, zeigen die einzelnen Versuche keine Übereinstimmung untereinander, etwa in dem Sinne, dass die Temperaturkoeffizienten von Potential und Stromstärke gleich wären, wie der Vergleich der Kurven von Versuch 2 und 3 (Eisen) und 4 und 5 (Stahl) lehrt, die alle mit demselben Widerstand angestellt wurden. Namentlich zwischen 4 und 5 besteht eine ganz auffallende Verschiedenheit. Es weist dies noch deutlicher als etwa die verschiedene Minimalstromstärke darauf hin, dass die das Verhalten im stationären Zustand bedingende

Oberflächenbeschaffenheit bei den einzelnen Versuchen eine ganz verschiedene sein kann.

Chrom zeigt, wie schon erwähnt, ein relativ einfacheres Verhalten wie Eisen und Nickel. Die Kurven für Potential und Stromstärke verlaufen nahe geradlinig. Man könnte vielleicht annehmen, dass der passive Zustand, so wie er sich bei der niedrigen Temperatur eingestellt hat, erhalten bleibt, und wir nur die reinen Temperaturkoeffizienten dieses Zustandes beobachten. Die höhere Stromstärke würde dann lediglich der durch die Temperatur erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit entsprechen, die allerdings durch die dem sinkenden Potential entsprechende verminderte Sauerstoffkonzentration wieder etwas herabgesetzt wird. Bei Nickel und Eisen hätten wir dann gleichzeitig noch einen verminderten Grad der Passivität anzunehmen.

Die Aktivierung.

Die Neigung, in den aktiven Zustand überzugehen, ist bei den einzelnen Metallen verschieden gross. Am leichtesten wird von den dreien, mit denen wir uns in dieser Arbeit ausschliesslich beschäftigen, Eisen aktiv, etwas weniger leicht Nickel, sehr hartnäckig hält Chrom den passiven Zustand fest.

Das hohe Potential, das passive Elektroden durch länger dauernde anodische Polarisation erreichen, geht beim Aufhören des Polarisationsstromes allmählich wieder zurück, auch dann, wenn die Elektrode nicht eigentlich aktivierend wirkenden Agenzien ausgesetzt ist, wenn man sie z. B. an die Luft bringt. Allerdings werden sie dabei nicht, wie Hittorf[1]) annahm, vollständig aktiv, sondern sie nehmen nach Muthmann und Frauenberger[2]) an der Luft ein mittleres Potential an, das auch von der typisch aktiven Seite aus erreicht wird.

Dieses Herabgehen des passiven Potentials ist einmal aus der nicht absoluten Unangreifbarkeit der passiven Metalle zu erklären. Der an der Elektrode entweder als solcher oder in Form von höhern Oxyden vorhandene Sauerstoff wird zur Oxydation von Metall verbraucht werden, dann kann er aber auch in die Luft so lange entweichen, bis sich seine Konzentration mit der des Luftsauerstoffs ins Gleichgewicht gesetzt hat. Dabei bleibt nicht die Oberflächenbeschaffenheit erhalten, die wir bei unsern Versuchen als massgebend für Art und Grad der Passivität im stationären Zustand ansehen wollten. Eisen- und Nickelelektroden wenig-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 494 (1899).

[2]) Sitzungsber. d. bayr. Ak. d. Wiss. **34**, 233 (1904).

stens, die, wenn man von einem stabilen stationären Zustand ausging, nur wenige Minuten an der Luft gestanden hatten, zeigten nach dem Wiedereintauchen nicht alsbald wieder das alte Potential und die alte Stromstärke, sondern es fand erst wieder ein allmähliches Abfallen der Stromstärke statt. Beim Chrom stellt sich, wenn die Elektrode sich in Luft befunden hatte, wie wir oben gesehen haben, die Minimalstromstärke in sehr viel kürzerer Zeit ein als bei den andern Metallen. Ein Unterschied, ob die Elektrode kurze Zeit vorher anodisch polarisiert gewesen war oder nicht, war hier nicht deutlich zu erkennen.

I. Der Vorgang der Aktivierung in verdünnter Schwefelsäure bei geöffnetem Stromkreis.

Eine in unserer Anordnung befindliche passive Eisen- und Nickelelektrode wird aktiv, wenn der den dauernd verbrauchten Sauerstoff nachliefernde Minimalstrom beim Öffnen des Stromkreises aufhört. Die Potentialänderungen, die dabei an der Elektrode auftreten, lassen sich bequem mit Hilfe des als Voltmeter geschalteten empfindlichen Galvanometers verfolgen (vgl. die Beschreibung der Versuchsanordnung auf S. 517). Bei den Messungen geht natürlich ein wenn auch nur gegen die Minimalströme sehr schwacher Strom durch die Elektrode hindurch. Ich glaube jedoch nicht, dass durch den ausserordentlich schwachen Messstrom eine merkliche Beeinflussung des Verhaltens der Elektrode bei Eisen und Nickel bedingt ist. Bei Chrom findet allerdings eine merkliche Änderung des Potentials statt, wenn die Elektrode absolut stromfrei ist oder sich im Kreis des als Voltmeter geschalteten Galvanometers befindet. Da Chrom jedoch in der verdünnten Schwefelsäure bei Zimmertemperatur überhaupt nicht aktiv wird, so kommt dies hier nicht in Betracht.

Jedenfalls war beim Eisen und Nickel der Galvanometerstrom niemals imstande, die Passivität aufrecht zu erhalten. Der Vorgang des Aktivwerdens vollzog sich auch in der gleichen Weise, wenn bei den Messungen verschiedene Gegenelektroden benutzt wurden. Bei der für die eigentlichen Versuche angewandten 0·1-norm. H_2SO_4, Merkurosulfat-Normalelektrode liegt deren Potential etwa in der Mitte zwischen den aktiven und passiven Potentialen, es findet also bei den Messungen eine Umkehr der Stromrichtung statt. Die passive Elektrode wird erst kathodisch, dann anodisch polarisiert. Bei der Benutzung der Chromsäureelektrode ist die Stromrichtung immer so, dass die passive Elektrode anodisch polarisiert wird. Nimmt man eine „Zink, gesättigte Zinksulfatlösung"-Elektrode als Gegenelektrode, so polarisiert der Messstrom die Eisen- usw. Elektroden dauernd kathodisch. In allen drei

Fällen war kein sicherer Unterschied in dem Verhalten beim Aktivwerden zu beobachten. Es könnte allerhöchstens noch eine kleine Verzögerung oder Beschleunigung des Vorganges je nach der Stromrichtung vorhanden gewesen sein.

Die Galvanometerablesung entspricht natürlich nur dann dem in dem betreffenden Augenblick vorhandenen Potential, wenn die Einstellungszeit des Galvanometers gegen die Geschwindigkeit der Potentialänderungen klein ist. Da dies nicht immer der Fall war, so wird die Genauigkeit der Beobachtungen dadurch etwas vermindert.

a) Nickel.

Beim Nickel, um die Versuche mit diesem Metall zuerst zu besprechen, erfolgt der Abfall der Stromstärke, der nach dem Öffnen des Stromkreises einsetzt, ziemlich schnell. Auch wenn die Elektrode sehr lange im passiven Zustand gestanden hatte, ist nach wenigen Minuten ein Potential erreicht, wie es die Elektrode auch annimmt, wenn sie bis zur Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiert wurde und dann bei offenem Stromkreis sich selbst überlassen blieb. Bei diesem Aktivwerden wird jedoch die durch das Passivsein veränderte Oberflächenbeschaffenheit nicht sofort wieder ganz zerstört. Es bleibt irgend eine Veränderung zurück, die das Wiederpassivwerden erleichtert. Denn wenn man bald nach diesem Aktivwerden den Stromkreis wieder schliesst, so wird die Elektrode auch dann wieder passiv, wenn ein so hoher Widerstand im Stromkreis lag, dass eine vorher kathodisch behandelte Elektrode nicht passiv wurde. Lässt man die aktiv gewordene Elektrode in der 0·1-norm. H_2SO_4 stehen, so verschwindet die das Passivwerden erleichternde Beschaffenheit. Sofort erfolgt dies durch kathodische Wasserstoffentwicklung.

Der Verlauf des Potentialabfalles ist nicht ganz stetig. Es treten in bestimmten Gegenden Änderungen der Abfallgeschwindigkeit ein. Namentlich gegen Ende des Vorganges findet eine merkliche Zunahme derselben statt. Diese Erscheinungen sind aber nicht sehr ausgeprägt, die Unstetigkeitspunkte sind sehr wenig scharf. Auch reichliche Vorbehandlung der Elektrode durch vielfach wiederholtes Aktivieren und Passivieren, längeres Stehenlassen im passiven Zustand bewirkt keine wesentliche Besserung. Man kann die Unstetigkeiten als Andeutungen dafür ansehen, dass die an der Elektrode sich vollziehenden chemischen Vorgänge andere werden. Jedoch bedarf dieses noch eingehenderer Untersuchungen.

b) Eisen.

1. Der allgemeine Verlauf des Vorganges.

Beim Eisen erfolgt das Aktivwerden in viel charakteristischerer Weise als beim Nickel. Es seien zunächst wieder einige Versuche mitgeteilt, die den zeitlichen Verlauf des Vorganges geben.

Die Potentiale gegen die 0·1-norm. H_2SO_4, Hg_2SO_4/Hg-Normalelektrode sind dabei in Galvanometerausschlägen gegeben. Das Zeichen + bedeutet, dass die Eisenelektrode positiv gegenüber dem Quecksilber, — dass sie negativ geladen ist. An einzelnen Stellen ist die Umrechnung auf 1-norm. H_2-Elektrode angegeben (vgl. S. 517).

1. Eisenelektrode war durch anodische Polarisation passiviert worden. Sie blieb 15 Minuten lang passiv. Minimalstromstärke 0·0013 . 10^{-4} Amp.

Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential
0	0	+ 2·56
	15	1
	30	0·2
	45	+ 0·1
1	0	— 0·09
	15	0·10
	30	0·07
	45	0·08
2	0	0·2
	5	— 0·63 U. P. $\varepsilon_h = + 0·51$ Volt

U. P. = Umschlagspunkt soll hier und im folgenden andeuten, dass an dieser Stelle ganz plötzlich, ruckweise ein intensiver Potentialabfall einsetzte, wobei die Elektrode, soweit dies bei der Einstellungszeit des Galvanometers erkennbar war, in sehr kurzer Zeit, wenn nicht momentan das Potential annahm, das eine aktive Elektrode im stromlosen Zustand in dem Elektrolyten zeigt.

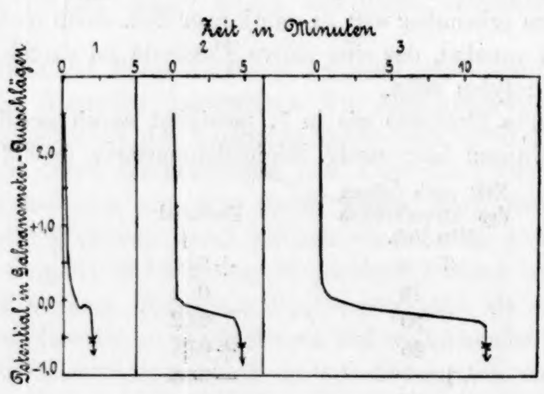
2. Dieselbe Elektrode wie in 1, passiviert durch anodische Polarisation, 10 Minuten lang passiv. Minimalstromstärke 0·0023 . 10^{-4} Amp.

Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential
0	0	+ 2·51
	15	0
	30	0·02
	45	+ 0·01
1		— 0·05
	15	0·06
	30	0·08
	45	0·10

Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	
2		0·10	
	15	0·11	
	30	0·11	
	45	0·17	
3		0·18	
	30	0·18	
	45	0·20	
4		0·20	
	15	0·26	
	30	0·33	$\varepsilon_h = + 0·57$ Volt
	45	— 0·60 U. P.	$\varepsilon_h = + 0·48$ Volt

3. Eine andere Eisenelektrode, passiviert durch anodische Polarisation. 28 Minuten lang passiv. Minimalstrom $0·0019 \cdot 10^{-4}$ Amp.

Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	
0	0	+ 2·53	5		0·12	
	15	0·16		30	+ 0·13	
	30	0·11	6		0·14	
	45	0·07		30	0·15	
1		+ 0·04	7		0·17	
	30	— 0·01		30	0·20	
	45	0·01	8		0·20	
2		0·02		30	0·23	
	30	0·04	9		0·21	
	45	0·07		30	0·23	
3		0·08	10		0·25	
	30	0·11		30	0·27	
	45	0·12	11		0·34	$\varepsilon_h = + 0·57$ Volt
4		0·11		10	0·51 U. P.	$\varepsilon_h = + 0·51$ Volt
	30	0·12				



Aktivwerden von passiven Einzelelektroden in 0·1-n. H_2SO_4, Umschlagspunkt (×).

Fig. 9.

4. Eisenelektrode, mit konzentrierter HNO_3 passiviert. 2 Minuten lang passiv. Minimalstromstärke $0{\cdot}099 \,.\, 10^{-4}$ Amp.

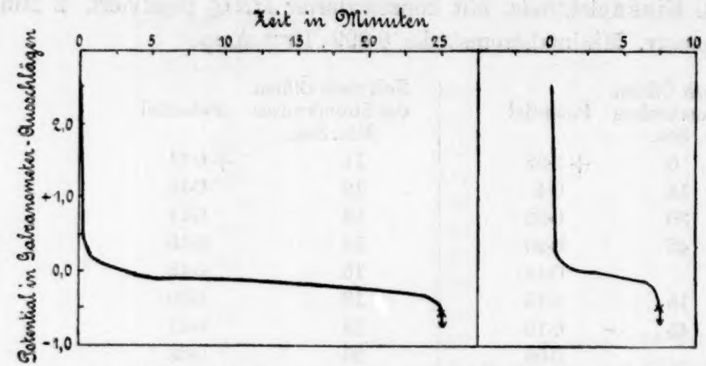
Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential		Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	
0	0	+ 2·53		11		+ 0·11	
	15	0·4		12		0·13	
	30	0·23		13		0·14	
	45	0·20		14		0·15	
1		0·18		15		0·15	
	15	0·15		18		0·20	
	45	0·10		19		0·21	
2		0·08		20		0·23	
	30	+ 0·04		21		0·24	
3		± 0·00		22		0·26	
4		— 0·05		23		0·29	
5		0·09		24		0·33	
6		0·10		25		+ 0·47	ε_h = + 0·57 Volt
7		0·10	ε_h = + 0·63		5	0·55 U. P.	ε_k = + 0·50 Volt
8		0·10					
9		0·10					

5. Stahl, durch anodische Polarisation passiviert. 14 Stunden lang passiv. Minimalstromstärke $0{\cdot}036 \,.\, 10^{-4}$ Amp.

Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	
0	0	+ 2·54	4		— 0·06	
	15	0·4		30	0·08	
	30	0·17	5		0·10	
	45	0·14		30	0·12	
1		0·10	6		0·14	
	15	0·08		30	0·15	
	30	+ 0·04	7		0·19	
	45	± 0·00		30	0·38	
2		— 0·02		35	— 0·50 U. P.	ε_h = + 0·51 Volt
	30	± 0·00				
3		— 0·02				
	30	0·04				

6. a. Eine neu hergerichtete Eisenelektrode mit Luftpotential eingetaucht, 4 Minuten lang im passiven Zustand, stationärer Zustand noch nicht erreicht. Stromstärke am Ende der 4. Minute $0{\cdot}018 \,.\, 10^{-4}$ Amp.

Zeit	Potential
0 Sek.	+ 2·48
10 Sek.	— 0·49 U. P. ε_h = + 0·52 Volt



Aktivwerden von Eisenelektroden in 0·1-norm. H_2SO_4, Umschlagspunkt (×).

Fig. 10.

b. Dieselbe Elektrode unmittelbar danach anodisch passiviert, 10 Minuten lang passiv. Stromstärke 0·010 . 10^{-4} Amp.

Zeit	Potential
0 Sek.	+ 2·52
15 „	+ 1·1
30 „	— 0·1
35 „	— 0·54 U. P. $\varepsilon_h = + 0{\cdot}49$ Volt

c. Dieselbe Elektrode unmittelbar danach mit konzentrierter HNO_3 passiviert, 20 Minuten lang passiv gab nach 1 Minute 5 Sekunden einen Umschlagspunkt bei — 0·53 Skalenteilen $\varepsilon_h = + 0{\cdot}49$ Volt.

d. Dieselbe Elektrode, passiviert durch anodische Polarisation, 1¾ Stunden lang passiv. Minimalstromstärke 0·012 . 10^{-4} Amp.

Zeit	Potential
0 Sek.	+ 2·57
30 „	± 0·0
45 „	— 0·35
50 „	— 0·55 U. P. $\varepsilon_h = + 0{\cdot}50$ Volt.

Wenn man zunächst einmal von den Unterschieden, die die Versuche untereinander zeigen, absieht, so finden wir, wie es sich besonders auch aus der graphischen Darstellung ergibt, als das Gemeinsame bei allen Versuchen Folgendes: Es findet zunächst unmittelbar nach dem Öffnen des Stromkreises ein sehr steiler Abfall des Potentials statt bis in die Gegend von etwa $\varepsilon_h = + 0{\cdot}73$ Volt. Von da an biegt die Kurve um und verläuft bald ziemlich flach, bis sie in die Gegend von + 0·57 Volt kommt, dann wird die Geschwindigkeit des Potentialabfalles wieder grösser, bis dann endlich, wie schon bei Versuch 1 erwähnt, bei 0·49

bis 0·51 Volt ein ganz plötzlicher, ruckweiser Abfall des Potentials bis zu den Werten, die dem aktiven Zustand entsprechen, erfolgt: Umschlagspunkt.

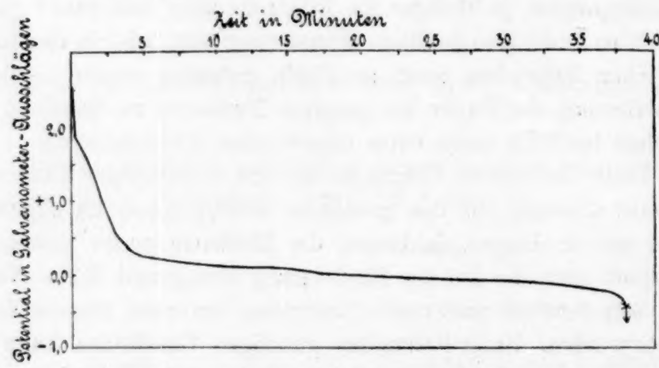
Der Potentialabfall im Gebiet der geringern Geschwindigkeit erfolgt nicht stetig. Es treten, wie besonders an Versuch 4 zu sehen ist, ausgeprägte Haltepunkte auf, die jedoch bei den einzelnen Versuchen nicht vollständig übereinstimmen. Diese Verhältnisse scheinen wieder sehr wechselvoll zu sein, es scheint eine weitgehende Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Elektrode — im allgemeinen sind die Vorgänge um so ausgeprägter, je häufiger die Elektrode aktiv und passiv gemacht worden ist, es findet eine deutliche Formierung statt, wie sie von Lorenz bei ähnlichen Versuchen auch an Platin gefunden wurde — der Art der Passivierung, der Dauer des passiven Zustandes zu bestehen. Diese Verhältnisse bedürfen noch einer eingehenden Untersuchung.

Die Dauer des ganzen Vorganges bis zum vollständigen Aktivwerden ist ebenfalls abhängig von den genannten Bedingungen. Im allgemeinen dauert er um so länger, je länger die Elektrode passiv gewesen ist. Jedoch spielt auch die Art der Passivierung eine grosse Rolle. Namentlich mit Salpetersäure passivierte Elektroden brauchen längere Zeit bis zum Aktivwerden. Unter besonders günstigen Umständen kann diese Zeit recht gross werden, so brauchte z. B. in einem Fall eine mit Salpetersäure passivierte Elektrode 96 Minuten, bis sie in der 0·1-norm. H_2SO_4 im stromlosen Zustand aktiv wurde.

Als Ergänzung zu diesen in 0·1-norm. H_2SO_4 angestellten Versuchen mag hier noch ein solcher in 1·0-norm. H_2SO_4 angeführt werden. Die durch anodische Polarisation passivierte Elektrode hatte 14 Stunden lang im passiven Zustand gestanden.

Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential
0	0	+ 2·52	3		0·58
	15	1·9		15	0·50
	30	1·79		30	0·43
	45	1·70		45	0·38
1		1·62	4		0·34
	15	1·51		15	0·31
	30	1·35		30	0·29
	45	1·17		45	+ 0·26
2		1·04	5		+ 0·24
	15	0·72		15	0·23
	30	0·80		30	0·22
	45	0·68		45	0·21

Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential	Zeit nach Öffnen des Stromkreises Min.	Sek.	Potential
6		0·20	22		— 0·04
	30	0·18	27		0·07
7		0·17	33		0·14
8		0·15	35		0·19
9		0·12	37		0·25
12		0·09	38		0·34
15		0·07		25	0·44 U. P. $\varepsilon_h = +0·53$ Volt.
18		+ 0·01			



Aktivwerden einer Eisenelektrode in 1·0-norm. H_2SO_4, Umschlagspunkt (×).
Fig. 11.

Der zeitliche Verlauf des Potentialabfalles in der 1·0-norm. H_2SO_4 ist ein ganz ähnlicher wie in der 0·1-norm. H_2SO_4. Nur der Abfall unmittelbar nach Öffnen des Stromkreises erfolgt nicht so steil. Die Lage der einzelnen Kurvenstücke und des Umschlagspunktes ist natürlich verschieden. Auch hier sind genauere Untersuchungen noch erforderlich. Auf den Umschlagspunkt komme ich weiter unten noch zurück.

2. Der Umschlagspunkt.

Ein besonderes Interesse verdient der als Umschlagspunkt bezeichnete Punkt der Potentialkurve, an dem ein plötzliches Aktivwerden der Eisenelektrode eintritt. Wie sich schon aus den angeführten Versuchen ergibt, ist seine Lage im Gegensatz zu der grossen Verschiedenheit, die sonst zwischen den Versuchen besteht, einigermassen konstant. Dann bildet er eine ganz scharfe Grenze zwischen aktivem und passivem Zustand. Schliesst man nämlich den Stromkreis wieder, ehe der Umschlagspunkt überschritten ist, man kann dabei bis unmittelbar an ihn herangehen, so steigt das Potential sofort wieder auf einen Wert, der dem

passiven Zustand entspricht. Der ursprüngliche stationäre Zustand wird allerdings nicht sofort wieder erreicht, die Elektrode verhält sich ähnlich wie eine eben erst passivierte. Schliesst man aber den Stromkreis erst dann, wenn der Umschlagspunkt überschritten ist, so bleibt, auch wenn dies unmittelbar danach erfolgt, die Elektrode aktiv.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich schon die Unabhängigkeit der Lage des Umschlagspunktes von der Art der Passivierung. Auch ist es gleichgültig, ob der stationäre Zustand erreicht war oder nicht, wie Versuch 6a zeigt.

Salpetersäure erwies sich für diese Zwecke als das beste Passivierungsmittel; auch wenn man die Elektrode danach nur wenige Sekunden im passiven Zustand hielt, erfolgte doch meist das Aktivwerden so langsam, dass eine einigermassen sichere Beobachtung möglich war. Nach den andern Passivierungsmethoden musste man einige Zeit warten, da der Vorgang sonst zu schnell verläuft. Salpetersäure wurde daher bei den nachfolgenden Versuchen meist zum Passivieren verwandt. Wie überhaupt bei allen diesen Versuchen rotierte die Elektrode in der Regel. Durch gelegentliche Beobachtungen an ruhender Elektrode wurde festgestellt, dass auch hier keine dadurch bedingten Unterschiede zu beobachten waren.

Den Grad der Konstanz des Umschlagspunktes zeigen folgende Versuche. Sie folgten unmittelbar aufeinander, es wurde mit Salpetersäure passiviert und alsbald, ohne länger zu warten, beobachtet.

An einer Eisenelektrode:

Galvanometerausschläge	0·53	0·54	0·58	0·55
ε_h	+ 0·50	0·50	0·49	0·50

An einer andern Eisenelektrode:

Galvanometerausschläge	0·58	0·59	0·55
ε_h	+ 0·49	0·49	0·50

Stahlelektrode:

Galvanometerausschläge	0·55	0·53	0·51	0·51	0·52	0·54
ε_h	0·50	0·50	0·51	0·51	0·51	0·50

Zwischen Eisen und Stahl scheint also kein merklicher Unterschied zu bestehen. Eine Elektrode von feinstem Klavierdraht (pro analysi) von Merck gab folgende Werte. (Die Versuche wurden mit einem andern Graphitwiderstand ausgeführt, so dass der Skalenwert des Galvanometers ein anderer war.)

Galvanometerausschläge	0·97	0·99	0·92	1·03	1·00	0·95
ε_h	0·50	0·50	0·50	0·50	0·49	0·50

Auch Elektroden aus dem sehr reinen Elektrolyteisen der Langbein-Pfannhauser Werke ergaben dieselbe Lage des Umschlagspunktes. Kleine Plättchen des mir in Form einer Blechtafel zur Verfügung stehenden Materials wurden, um sonst auftretende Unregelmässigkeiten zu beseitigen, mit immer feinerm Schmirgel poliert und dann mit Marineleim auf umgebogene Glasröhren aufgekittet. Die Elektroden zeigten in ihrem ganzen Verhalten keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den andern Eisenelektroden.

Auf den Umschlagspunkt beziehen sich folgende Versuche:

Galvanometerausschläge	1·00	0·97	andere Elektrode	1·00
ε_h	0·49	0·50		0·49

Andere Elektrode:

Galvanometerausschläge	1·00	1·00	0·98	1·03	1·03
ε_h	0·49	0·49	0·50	0·49	0·49

Temperaturabhängigkeit.

An einer gewöhnlichen Eisenelektrode wurde einmal bei gewöhnlicher Temperatur (15°) der Umschlagspunkt bestimmt. Es ergaben sich wieder dieselben Werte:

Galv. A.	0·55	0·57	0·56
ε_h	0·50	0·50	0·50

Dann wurde der die Eisenelektrode enthaltende Schenkel von aussen mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Die Normalelektrode blieb auf Zimmertemperatur.

Temperatur	+ 2·0°	— 0·3°	— 3·0°	— 3·2°	— 1·0°	— 0·3°	— 0·2°
Galv. A	0·70	0·66	0·70	0·64	0·71	0·70	0·71
ε_h	+ 0·45	0·47	0·45	0·47	0·45	0·45	0·45

Es wird also bei niedrigerer Temperatur das Umschlagspotential vermindert, die Beständigkeit der Passivität also auch in dieser Hinsicht erhöht. Bei höherer Temperatur erfolgt das Aktivwerden sehr viel schneller. Schon bei einer Temperatursteigerung um 10° (auf 25°) erfolgte es so schnell, dass eine sichere Beobachtung des eventuell vorhandenen Umschlagspunktes nicht möglich war.

Abhängigkeit des Umschlagspunktes von der Konzentration der Säure.

Alle Versuche mit gewöhnlichen Eisenelektroden. In den Potentialangaben ist noch das Kontaktpotential des betreffenden Elektrolyten gegen den der Normalelektrode enthalten.

1. Neutrale 0·1-norm. K_2SO_4-Lösung.

Galv. A	0·92	1·02	1·00	0·97	0·97	0·96
ε_h	+ 0·39	0·37	0·36	0·37	0·37	0·37

2. 0·01-norm. H_2SO_4-Lösung.

Galv. A	0·70	0·72	0·71	0·74	0·76	0·78	0·75
ε_h	+ 0·45	0·45	0·45	0·44	0·43	0·43	0·44

3. 0·05-norm. H_2SO_4-Lösung.

Galv. A	0·68	0·68	0·64	0·63	0·63	0·62
ε_h	+ 0·46	0·46	0·47	0·47	0·47	0·48

4. 0·5-norm. H_2SO_4-Lösung.

Galv. A	0·72	0·72	0·76
ε_h	+ 0·55	0·55	0·54

andere Elektrode:

Galv. A	0·70	0·70	0·71	0·70	0·69	0·74
ε_h	+ 0·55	0·55	0·55	0·55	0·56	0·54

5. 1·0-norm. H_2SO_4.

Bei den höhern Säurekonzentrationen zeigten auch die anodisch passivierten Elektroden schon nach kurzer Zeit messbare Umschlagspunkte. Die Art der Passivierung ist jedesmal angegeben.

Art d. Pass.	HNO_3	HNO_3	anodisch	anodisch
Galv. A	0·67	0·69	0·74	0·70
ε_h	0·56	0·55	0·54	0·55

Art d. Pass.	anod.	HNO_3	anod.	HNO_3	anod.	HNO_3
Galv. A	0·69	0·73	0·70	0·75	0·70	0·70
ε_h	0·55	0·54	0·55	0·54	0·55	0·55

andere Elektrode:

Art d. Pass.	HNO_3	HNO_3	anod.	anod.	HNO_3	HNO_3
Galv. A	0·68	0·71	0·67	0·68	0·71	0·70
ε_h	0·55	0·55	0·56	0·55	0·55	0·55

Art d. Pass.	anodisch	anodisch	HNO_3	HNO_3
Galv. A	0·68	0·71	0·68	0·70
ε_h	0·55	0·55	0·55	0·55

6. 2·0-norm. H_2SO_4.

Art d. Pass.	HNO_3	HNO_3	HNO_3	HNO_3
Galv. A	0·60	0·60	0·59	0·63
ε_h	0·57	0·57	0·57	0·56

andere Elektrode:

Art d. Pass.	anod.	anod.	anod.	anod.	anod.
Galv. A	0·65	0·60	0·64	0·59	0·58
ε_h	0·56	0·57	0·56	0·57	0·57

7. 10·0-norm. H_2SO_4.

Art d. Pass.	anodisch	anodisch	anodisch	anodisch
Galv. A	0·17	0·20	0·20	0·21
ε_h	0·62	0·61	0·61	0·60

neue Elektrode

Art d. Pass.	HNO_3	HNO_3	HNO_3	HNO_3
Galv. A	0·20	0·23	0·20	0·19
ε_h	0·61	0·60	0·61	0·61
Art d. Pass.	anodisch	anodisch	anodisch	
Galv. A	0·18	0·20	0·21	
ε_h	+ 0·61	0·61	0.60	

über Nacht im passiven Zustand geblieben.

Galv. A	0·25
ε_h	0·59

danach:

Art d. Pass.	anodisch	anodisch	HNO_3
Galv. A	0·25	0·22	0·22
ε_h	0·59	0·60	0·60

Als Mittelwerte ergaben sich folgende Zahlen:

Elektrolyt	Umschlagspunkt
0·1-norm. K_2SO_4	$\varepsilon_h = + 0·37$ Volt
0·01 „ H_2SO_4	0·44 „
0·05 „ „	0·47 „
0·1 „ „	0·50 „
0·5 „ „	0·55 „
1·0 „ „	0·55 „
2·0 „ „	0·57 „
10·0 „ „	0·61 „

Das Potential des Umschlagspunktes ist also abhängig von der Konzentration der Schwefelsäure in dem Sinne, dass es mit steigender Konzentration edler wird, dass also in dieser Hinsicht konzentriertere Säuren das Aktivwerden erleichtern.

Von der Gegenwart von Ferroionen scheint der Umschlagspunkt weitgehend unabhängig zu sein, wie folgender Versuch zeigt.

An einer Eisenelektrode wurde zur Kontrolle erst noch einmal der Umschlagspunkt in 0·1-norm. H_2SO_4 bestimmt. Es wurde gefunden:

Galv. A	0·53	0·53	0·53
ε_h	+ 0·51	0·51	0·51

Dann wurde zu den Elektroden so viel einer mit 0·1-norm. H_2SO_4 angesetzten 1-norm. $FeSO_4$-Lösung gegeben, dass die Konzentration des Ferrosulfats etwa 0·2-norm. war.

Galv. A	0·52	0·53	0·54
ε_h	+ 0·51	0·51	0·50

Auch die Zugabe von Ferrisulfat änderte die Lage des Umschlagspunktes nicht.

Erörterungen im Anschluss an die vorhergehenden Versuche.

Aus diesen Versuchen über den Umschlagspunkt, vor allem seine Konstanz und seine Unabhängigkeit von der Art der Passivierung, geht meiner Ansicht nach mit Sicherheit hervor, dass es sich hierbei um eine bestimmte Grenze zwischen aktivem und passivem Zustand beim Eisen in der verdünnten Schwefelsäure handelt.

Aus der Konstanz des Potentials folgt, dass es sich bei dem Umschlagspunkt um eine ganz bestimmte Änderung der Oberflächenbeschaffenheit handeln muss.

Bei einer Deutung auf einen bestimmten chemischen Vorgang, der sich an diesem Punkt an der Elektrode vollziehen soll, ist es wesentlich, dass das Potential mit steigender Säurekonzentration sinkt, und dass es unabhängig ist von der Gegenwart von Ferro- und Ferriionen. Es muss sich um ein bestimmtes Sauerstoffpotential handeln. Damit scheiden wohl die verschiedenen Metallmodifikationstheorien aus.

Im Sinne der Oxydtheorie würde man sich den ganzen Vorgang des Aktivwerdens etwa folgendermassen zu denken haben. Unmittelbar nach dem Öffnen des Stromkreises wird zunächst der Sauerstoff, der sich als solcher an oder in der Elektrodenoberfläche befindet, zu der dauernd stattfindenden Metalloxydation zu Ferrooxyd, das sich dann in der Säure löst, verbraucht werden. Dies würde dem steilen Abfall des Potentials entsprechen. Dann werden höhere Oxyde, die sich an der Elektrodenoberfläche befinden, in Sauerstoff und niedere Oxyde zerfallen. Dies würde dem flachen Teil der Kurve entsprechen, das Auftreten von Haltepunkten fände eine einfache Erklärung. Schliesslich bleibt nur noch ein Oxyd bestimmter Zusammensetzung übrig, das nur oberhalb einer bestimmten Sauerstoffkonzentration beständig ist. Sobald diese Konzentration infolge des dauernden Sauerstoffverbrauchs unter den kritischen Wert sinkt, zerfällt das Oxyd spontan, es tritt Aktivität ein. Dieses Oxyd wäre dann das, welches die primäre Passivität bedingen würde. Es müsste sich an der Eisenelektrode auch an der Luft, und zwar in recht kurzer Zeit bilden können. Die andern beim Aktivwerden vorher zerfallenden Oxyde würden dann die höhern Grade der Passivität bedingen. Da sie einmal in verschiedenen Mengen vorkommen könnten, da auch feste Lösungen der Oxyde ineinander möglich sein könnten, und da schliesslich auch in der mechanischen Beschaffenheit Unterschiede auftreten könnten, so wäre dadurch die Möglichkeit für das wechselvolle Verhalten der passiven Eisenelektroden gegeben.

Wenn man an der Sauerstofflegierungstheorie festhalten wollte, so könnte man kaum die Annahme von solchen Oxyden zur Erklärung

der höhern Arten und Grade der Passivität umgehen. Die Mannigfaltigkeit, die in der blossen Verschiedenheit der Sauerstoffkonzentration und eventuell der mechanischen Beschaffenheit liegt, scheint mir jedenfalls zur Erklärung der Erscheinungen nicht auszureichen. Die Haltepunkte beim Aktivwerden wären dann kaum zu verstehen. Der ganze Vorgang müsste sehr viel stetiger verlaufen.

Für die Erklärung der die primäre Passivität bedingenden Oberflächenbeschaffenheit scheint mir jedoch die Annahme einer festen Lösung von Sauerstoff in dem Metall nicht ohne Vorteile zu sein. Die grosse Bildungsgeschwindigkeit an der Luft wäre dann leichter verständlich. Allerdings müssten wir annehmen, dass diese Metall-Sauerstofflegierung in der verdünnten Schwefelsäure spontan zerfällt oder wenigstens ihre schützende Wirkung spontan verliert, wenn die Konzentration des Sauerstoffs unter einen bestimmten Wert heruntergeht.

Auch der relativ hohe Temperaturkoeffizient des Umschlagspunktes wäre bei einer Sauerstofflegierung leichter zu verstehen.

Zusammenfassung.

Als die wichtigsten Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen wäre folgendes anzuführen.

1. Es ist zu unterscheiden zwischen dem bei dem eigentlichen Passivierungsvorgang erzeugten primären Zustand und dem sich bei dauernder anodischer Polarisation unter konstanten Bedingungen einstellenden stationären Zustand.

2. Der stationäre Zustand stellt sich nach geringfügigen Änderungen in den Polarisationsbedingungen wieder ein, ist aber bei verschiedenen Versuchen nicht reproduzierbar.

3. Ändert man das Polarisationspotential einer im stationären Zustand befindlichen passiven Elektrode durch Änderung des Widerstands im Stromkreis, so zeigen Nickel und Chrom normales Verhalten, indem mit abnehmendem Widerstand entsprechend einem erhöhten Polarisationspotential die Stromstärke steigt. Beim Eisen besteht, wenn auch keine absolute, so doch eine sehr weitgehende Unabhängigkeit der Stromstärke vom Potential.

4. Mit steigender Temperatur nimmt das Potential einer stationären passiven Elektrode ab, die Stromstärke steigt. Der Temperaturkoeffizient dieser Änderungen ist aber bei den verschiedenen Versuchen verschieden.

5. Das Aktivwerden einer in verdünnter Schwefelsäure befindlichen Elektrode nach dem Öffnen des Stromkreises erfolgt bei Nickel nicht ganz gleichmässig, jedoch sind die Unstetigkeiten nicht besonders aus-

geprägt. Beim Eisen erfolgt der Vorgang in der Weise, dass zuerst ein ziemlich steiler Abfall des Potentials erfolgt; dann verläuft die Kurve flacher und unstetig, jedoch treten diese Unstetigkeitspunkte bei den einzelnen Versuchen nicht in derselben Weise auf.

6. Einen scharf definierten Punkt, der unabhängig ist von der Geschichte des Einzelversuchs, stellt beim Eisen das Potential dar, bei dem ein plötzliches Aktivwerden erfolgt — Umschlagspunkt. Dies Potential ist unabhängig von der Gegenwart von Ferro- und Ferriionen, aber abhängig von der Säurekonzentration; es wird mit steigender Konzentration edler.

7. Für die Erklärung der Zustandsänderungen, die an der Elektrode beim Erreichen des stationären Zustandes erfolgen, scheint die Annahme von Oxydschichten wechselnder Zusammensetzung und eventuell auch verschiedener mechanischer Beschaffenheit die brauchbarste Erklärungsmöglichkeit zu sein.

8. Für die Herausbildung der den primären passiven Zustand bedingenden Oberflächenbeschaffenheit, deren spontanes Verschwinden dann beim Eisen umgekehrt wieder das plötzliche Aktivwerden bedingen würde, käme auch die Annahme der Bildung einer Sauerstofflegierung in Betracht.

Über ammoniak- und stickoxydhaltige Flammen.

Von

Alfred Reis.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 2. 11.)

Im folgenden wird eine Reihe von Versuchen beschrieben, die erstens Aufschlüsse über das Verhalten von Stickoxyd und Ammoniak in verschiedenen Flammengebilden geben, und die zweitens geeignet sind, die strittige Frage des „Ammoniakspektrums" einer Lösung zuzuführen.

I. Die Ammoniaksauerstoffflamme.

1. Ammoniak und Sauerstoff, käuflichen Bomben entnommen, wurden nach dem Passieren von Strömungsmanometern in einem eisernen Mischrohr von 1 m Länge und 21 mm lichter Weite gemischt und unter Benutzung des Teclu-Smithellschen Flammenspalters[1]) aus Porzellanröhren gebrannt. Je nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in den brennbaren Gemischen wurden Röhren von $15^1/_2$, 9 und $5^1/_2$ mm lichter Weite verwendet. Die Spaltung der Flamme wurde bewirkt durch Aufsetzen von Zylindern aus Jenaer Glas von 17 bis 28 cm Länge und 15 bis 30 mm lichter Weite am obern eingezogenen Ende.

Schickt man einen kräftigen Ammoniakstrom durch das Porzellanrohr von $15^1/_2$ oder 9 mm und fügt allmählich Sauerstoff zu, so erreicht man bald eine Zusammensetzung, bei der das Gemisch an freier Luft brennt. Bei wenig vergrössertem Sauerstoffgehalt erhält die Flamme das folgende Aussehen (Fig. 1.)

Den mässig hellen Explosionskegel *a* umgibt eine gelbleuchtende Zone *b*, die ziemlich scharf gegen den grossen, farblosen Mantel *c* abgegrenzt ist. Das von *a* und *b* ausgesendete Licht zeigt, durch das Spektroskop[2]) mit dem Auge betrachtet, die Linien und Bänder der Bande *α*

---

[1]) F. Haber und F. Richardt, Zeitschr. f. anorg. Chemie 38, 17 (1904).

[2]) An spektroskopischen Hilfsmitteln wurde verwendet: ein Zeisssches Handspektroskop mit Wellenlängenskala; ein Zeissscher Universalspektrograph und eine

des Ammoniakspektrums[1]), welche vom Rot bis ins beginnende Ultraviolett reicht und die sichtbare Flammenfärbung bedingt. Bei weiterer Vermehrung des Sauerstoffgehaltes im Frischgas wird der Explosionskegel stumpfer und heller, sein Gelb ändert die Nuance von Rötlich gegen Weiss, ohne dass im Spektroskop etwas anderes zu beobachten wäre als eine Helligkeitszunahme aller Linien. Auch die Zone *b* wird kleiner und heller ohne qualitative Änderung des Spektrums. In diesem Stadium wird die Flamme spaltbar.

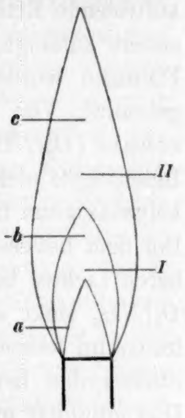


Fig. 1.

Die Spaltung der Flamme durch Aufsetzen des Glaszylinders bringt die Zone *b* zum Verschwinden; bei gespaltener Flamme ist der Innenkegel nur von einem schwachen Schein umgeben, der nach oben hin schnell abnimmt, aber keine deutliche Begrenzung besitzt. Zugleich verrät sich der Ammoniakgehalt des Zwischengases, wenn dieses aus dem Glaszylinder unverbrannt entweicht, durch den Geruch, und wenn es entzündet wird, durch die gelbliche Färbung der auf dem obern Rande des Zylinders aufsitzenden Flamme[2]). Hebt man den Zylinder ein wenig, so dass sich durch Eindringen von etwas Sekundärluft (*d*, Fig. 2) ein Ansatz *c* zu einem Aussenkegel (Fig. 2) bildet, so erscheint, so weit wie dieser reicht, auch die leuchtende Zone (*b*, Fig. 2).

Vermehrt man das Mischungsverhältnis O_2/NH_3 im strömenden Primärgas weiter, so zieht sich die Zone *b* ganz allmählich zusammen. Jetzt, bei dem höhern Werte des Mischungsverhältnisses O_2/NH_3, zeigt die gespaltene Flamme die gleichen Erscheinungen wie die ungespaltene. Bei weiterer Vergrösserung des Verhältnisses O_2/NH_3 gelangt man erheblich vor Erreichung des äquivalenten Verhältnisses ($O_2/NH_3 = 3/4$)

Fig. 2.

ad hoc zusammengestellte Anordnung aus einem Kollimatorrohr und zwei Schwefelkohlenstoffprismen. Bisher wurde nur mit dem Auge beobachtet.

[1]) J. Eder, Denkschr. Wien. Akad. **60**, 1 (1893).

[2]) Nur beobachtbar, solange der Zylinderrand nicht so heiss ist, dass die Natriumflamme vorwiegt.

zu völlig scharfem Innenkegel und lichtlosem Zwischengas, ohne dass die gespaltene und die ungespaltene Flamme sich unterschieden. Etwa auftretende Emissionen des Zwischengases sind nur durch Natrium und andere zufällige, metallhaltige Verunreinigungen bedingt. Diese heissen Flammen wurden aus einem Porzellanrohr von $5^1/_2$ mm lichter Weite gebrannt. Von den Beobachtungen an Flammen mit Sauerstoffüberschuss ($O_2/NH_3 > {}^3/_4$) ist nur erwähnenswert, dass die Helligkeit des Innenkegels nicht der Temperatur parallel zu gehen scheint. Das Helligkeitsmaximum liegt im Gebiet der Mischungen mit Ammoniaküberschuss. Bei dem heissesten Kegel ($O_2/NH_3 = {}^3/_4$) hat die Intensität des sichtbaren Lichtes bereits abgenommen, und bei fortschreitend wachsendem O_2/NH_3 sinkt sie schnell auf kleine Werte. Bei Sauerstoffüberschuss treten im heissen Teile des Zwischengases Lichtemissionen auf, die von Stickoxyden herrühren, und die im Spektroskop für das Auge keine Diskontinuität erkennen lassen.

2. Die Ammoniakflamme ist zuerst von Dibbits[1]), am genauesten von Eder[2]) spektroskopisch untersucht worden. Dieser verbrannte Wasserstoff-Ammoniakgemische im Gebläse mit Sauerstoff und nahm das Flammenspektrum mit sechs- bis zwölfstündiger Expositionsdauer photographisch auf. Er erhielt sieben Banden, die er Ammoniakbanden α bis η nannte; die einzige im sichtbaren Spektrum gelegene α-Bande ist sehr verwickelt, die ultravioletten Banden β bis η sind regelmässig angeordnet. Die Banden γ bis η sind einander äusserst ähnlich, die β-Bande weicht etwas von ihrem Typus ab. Die Banden γ bis η sind in der Ammoniakflamme viel schwächer als α und β. Kayser weist im 5. Band des Handbuchs der Spektroskopie[3]) darauf hin, dass die vier Ederschen Banden γ bis η bereits vorher in mehrern Flammen und elektrischen Entladungen beobachtet waren, und dass Deslandres[4]) ihre Abhängigkeit von der gleichzeitigen Anwesenheit von Stickstoff und Sauerstoff sehr wahrscheinlich gemacht hat. Kayser schliesst sich der Meinung von Deslandres an; er schreibt diese vier Banden (von Deslandres als „dritte positive Gruppe des Stickstoffs" bezeichnet) der Kombination Stickstoff—Sauerstoff zu und hält es sogar für wahrscheinlich, dass den Ederschen Banden α und β der gleiche Ursprung zukommt[5]).

3. Aus den oben beschriebenen Erscheinungen schliesse ich folgendes: Die Zersetzung überschüssigen Ammoniaks im Innenkegel der

[1]) Pogg. Ann. **122**, 518 (1864).
[2]) Loc. cit.
[3]) S. 836.
[4]) Compt. rend. **101**, 1256 (1885).
[5]) Siehe diese Arbeit. S. 567.

Ammoniak-Sauerstoffflamme ist bei hohen Temperaturen praktisch vollständig. Wählt man das Verhältnis O_2/NH_3 so klein, dass die Flamme eben spaltbar wird, so bleibt die Temperatur des Innenkegels vergleichsweise niedrig, und es geht aus ihm ein erheblicher Teil des unverbrannten Ammoniaks unverändert hervor. In der gespaltenen Flamme durchläuft das Zwischengas vom Innenkegel an ein Gebiet fallender Temperatur, die Geschwindigkeit der Ammoniakzersetzung und die Intensität des Leuchtens nehmen mit wachsender Entfernung vom Innenkegel schnell ab, und das erkaltete Zwischengas behält eine bedeutende Ammoniakkonzentration. In der ungespaltenen Flamme erfährt das aus dem Innenkegel kommende Gas einen Temperaturanstieg, bis es den heissesten Flammenteil nahe dem Saum erreicht. Solche Innenkegel, die das Zwischengas ammoniakhaltig entlassen, sind daher in der ungespaltenen Flamme von einer Zone umgeben, in welcher gemäss der wachsenden Temperatur beschleunigter Ammoniakzerfall stattfindet, bis nahezu alles Ammoniak aufgebraucht ist. Dies ist die beschriebene, gelbleuchtende Zone; ihre ziemlich scharfe Grenze ist die Stelle, an der das Gas aus dem ammoniakhaltigen Gebiet in ein — nach der sichtbaren Emission beurteilt — ammoniakfreies Gebiet eintritt.

4. Zur Prüfung dieser Auffassung habe ich folgende analytische Kontrollversuche angestellt. Mit einer gekühlten Platinkapillare[1]) wurden die Flammengase aus bestimmten Zonen abgesaugt. Eine Waschflasche mit Schwefelsäure bekannten Gehaltes und einem Tropfen Methylorange wurde an die Kapillare derart angeschlossen, dass das Kondenswasser aus den Flammengasen jederzeit vollständig hineingetrieben werden konnte[2]). Das Gasvolumen, das bis zum Zeitpunkt des Farbenumschlags hindurchgegangen war, wurde bei diesen orientierenden Versuchen dadurch bestimmt, dass in evakuierte Glasgefässe unter Ablesung eines angeschalteten Quecksilbermanometers eingesaugt wurde.

Mit dieser Anordnung ergab sich im Zwischengas der gespaltenen Ammoniakflamme bei einem so kleinen Sauerstoff-Ammoniakverhältnis, dass die Zone *b* (Fig. 1) nicht deutlich ausgebildet war, eine Ammoniakkonzentration von etwa 2%; eine Probe bei einer noch etwas sauerstoffärmern Flamme, 2 mm oberhalb der Spitze des Kegels der ungespaltenen und deshalb mit deutlich ausgebildeter Zone brennenden Flamme entnommen[3]), etwa 10%, während dieselbe Flamme 1 cm oberhalb der Zone *b*[4]), sicher kein Promille Ammoniak enthielt.

[1]) F. Haber und R. Le Rossignol, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 186 (1909).
[2]) Die Kapillare wird zweckmässig mit heissem Wasser gekühlt.
[3]) I (Fig. 1). [4]) II (Fig. 1).

5. Durch diese Versuche ist ausser Zweifel gestellt, dass die leuchtende Zone *b* der Fig. 1 ein Gebilde darstellt, in dem Ammoniak zerfällt, während Sauerstoff nur in den minimalen Konzentrationen zugegen sein kann, die bei den herrschenden Temperaturen mit einem rund 50%igen Wasserstoff im Gleichgewicht sind.

Die von diesem Gebilde emittierte Bande α des Ammoniakspektrums kann daher nur dem Ammoniak — seiner Anwesenheit oder seiner Veränderung ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, allgemein ausgedrückt, dem System $N+H$ — nicht aber dem System $N+O$ zugeschrieben werden. Im Einklang damit steht das Lichtschwächerwerden des noch sehr heissen Innenkegels bei Sauerstoffüberschuss und die Beobachtung von Eder[1]), dass durch heftiges Anblasen mit Sauerstoff das Leuchten der Ammoniakflamme fast völlig verschwindet.

Über die Natur der Ederschen Ammoniakbanden β bis η wird durch diese Versuche nichts ausgesagt, da Spektrophotographien bis jetzt noch nicht gemacht wurden. Wenn der Schluss von Deslandres zu Recht besteht, nach welchem die Banden γ bis η dem System $N+O$ angehören, werden diese Banden in dem Emissionsspektrum der Ammoniak-Sauerstoffflamme ihrer Intensität nach mit dem Verhältnis O_2/NH_3 ganz anders wechseln, als die α-Bande.

Es bleibt noch unentschieden, ob das Leuchten als eine mit dem Ammoniakzerfall verknüpfte Lumineszenzerscheinung oder als thermische Emission anzusehen ist. Zur Beantwortung dieser Frage wird geprüft, ob in der gespaltenen Flamme die Lichtgrenze und die Zerfallsgrenze räumlich zusammenfallen.

6. Weitere Versuche betrafen die quantitative Bestimmung der Ammoniakspuren im Zwischengas. Bei Ammoniaküberschuss, aber völlig scharfem Innenkegel, wurden in einigen Fällen 0·03 bis 0·05% gefunden, eine Menge, die bei der Kegeltemperatur die Gleichgewichtskonzentration sicher erheblich überschreitet. Über die Ursache dieser Erscheinung sollen ebenfalls genaue Versuche angestellt werden.

II. Die Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme.

1. Unter Verwendung derselben Einrichtungen wie bei der Ammoniak-Sauerstoffflamme wurden Mischungen von Leuchtgas, Sauerstoff und Stickoxyd zur Verbrennung gebracht. Das Stickoxyd wurde aus Ferrosulfat und konzentrierter Salpetersäure bereitet, mit Kalilauge und Wasser gewaschen und in einem Kupfergasometer von etwa 250 Liter über Wasser aufgesammelt.

[1]) Loc. cit. S. 563.

Erwähnt sei, dass sich im Mischrohr und im Porzellanrohr des Brenners geringe Mengen von Einwirkungsprodukten von NO oder NO_2 auf Bestandteile des Leuchtgases absetzten, die sich durch den Geruch bemerkbar machten[1]). Bei den meisten Versuchen wurde das Porzellanrohr von 9 mm lichter Weite benutzt. Im allgemeinen wurde so vorgegangen, dass durch Zusammenleiten eines Leuchtgas- und eines Sauerstoffstroms ein Gemisch von passender Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion kontinuierlich bei brennender Flamme erzeugt wurde. Sodann geschahen Zusätze von Stickoxyd in der jeweils gewünschten Stärke, während Leuchtgas und Sauerstoff so reguliert wurden, dass die Explosionsgeschwindigkeit in den brauchbaren Grenzen blieb, d. h. dass der Innenkegel weder in das Porzellanrohr zurückschlug, noch davon abgeblasen wurde. Da die Explosion in stickoxydhaltigen Gemischen sehr viel langsamer fortschreitet als in sauerstoffhaltigen von gleicher resultierender Temperatur, so gelangt man zu immer heissern Flammen, wenn man den Innenkegel gleich hält, während man den Sauerstoff fortschreitend durch NO ersetzt. Bei Zusatz geringer Mengen von Stickoxyd zeigt sich der gewöhnliche Swankegel der ungespaltenen Bunsenflamme von einer leuchtenden Zone umgeben, die die α-Bande des Ammoniakspektrums aussendet. Die durch Zusatz von Ammoniak und von Stickoxyd zur Leuchtgas-Sauerstofflamme erzeugten Gebilde sind nicht zu unterscheiden. Die Identität des Spektrums wurde besonders geprüft, indem mittels eines kleinen Spiegels gleichzeitig die untere Hälfte des Spektroskopspaltes mit der Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme, die obere mit einer Vergleichsflamme beleuchtet wurde, welche durch einen ammoniakbeladenen Wasserstoffstrahl, in freier Luft brennend, erzeugt war. Die gelbe Zone der Stickoxydflamme zeigt sich mit und ohne Spaltung, wenn nur die nötige Temperatur erreicht wird, und nimmt je nach Zusammensetzung und Temperatur in Form, Farbe und Helligkeit alle Nuancen an, die oben an der Ammoniak-Sauerstoffflamme beschrieben wurden.

2. Aus dieser Leuchtzone, und zwar aus der ungespaltenen Flamme 2 mm oberhalb des Swankegels, wurde eine Gasprobe entnommen, indem die Gase samt Kondenswasser unmittelbar in ein Reagensglas mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure geführt wurden. Nach etwa zehn Minuten (durchgesaugte Menge ca. ein Liter) wurde der Inhalt des Reagensglases untersucht. Es war ein deutlicher Cyangeruch vorhanden; durch Kochen

[1]) Ausser Nitrobenzol, das manchmal merklich war, wenn sich das Gasgemisch durch die Bildungswärme von NO_2 stärker erhitzte, waren noch Substanzen von sehr widerlichem Geruch vorhanden.

mit Kalilauge wurde eine erhebliche Menge Ammoniak ausgetrieben, und die alkalische Lösung erwies sich durch Bildung von Berlinerblau stark cyanhaltig. Da in der sauren Lösung die Möglichkeit der Ammoniakbildung aus Cyan oder Cyanverbindungen vorlag, wurde bei einem weitern Versuch die verdünnte Schwefelsäure in der Vorlage durch starke Kalilauge ersetzt. Nachdem nur vier Minuten (etwa 400 ccm) durchgesaugt war, hatte die Lauge einen noch stärkern Cyangehalt als bei dem vorigen Versuch, und die Ammoniakmenge war wieder — sofort nach dem Absaugen — eine beträchtliche. Auch die Verwendung von Nesslerschem Reagens als Absorptionsflüssigkeit ergab einen starken Niederschlag nach Durchsaugen eines Liters Zwischengas. Die schnelle Bildung von Ammoniak durch Verseifung einer Cyangruppe ist in alkalischer Lösung sehr unwahrscheinlich. Um aber diesen wichtigen Punkt ausser allen Zweifel zu stellen, wurde in einem andern Versuche folgende Anordnung gewählt: Die Kapillare mündete in ein Rohr, das Natronkalk und am Ende einen dichten Wattepfropfen enthielt; von da gelangte das Gas in ein U-Rohr, in dem sich ein Streifen Lackmuspapier so in Wasser gesteckt befand, dass er dauernd feucht gehalten wurde, ohne dass das Vorratswasser mit dem Gas in Berührung kam. Die Spitze der Kapillare wurde wieder an dieselbe Stelle der Flamme gebracht wie in den drei ersten Versuchen. Nach Eintritt von höchstens 100 ccm des Zwischengases in die Kapillare war der aus dem Wasser herausragende Teil des Lackmuspapieres kräftig gebläut. Dieser Versuch beseitigt jeden Zweifel an der Anwesenheit von Ammoniak in der gelb leuchtenden Zone der Stickoxyd-Leuchtgasflamme.

3. Die Bildung merklicher Ammoniakmengen bedeutet eine starke Überschreitung des Gleichgewichts $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ [1]. Somit erfolgt sie nicht aus den Elementen. Dass eine merkliche Ammoniakkonzentration bei der Temperatur des Innenkegels überhaupt auftritt, wird verständlich durch die Erfahrung, welche im ersten Abschnitt dieser Mitteilung über die Trägheit des Ammoniakzerfalls im Zwischengas mitgeteilt ist. Jedenfalls entsteht das Ammoniak aus dem Stickoxyd, dessen Zerfallsträgheit bei der Temperatur des Innenkegels über die des Ammoniaks noch hinausgeht. Da meine vorläufigen Versuche mit Wasserstoff-Kohlenoxyd-Stickoxyd-Sauerstoffflammen keine Ammoniakbildung ergeben haben, möchte ich bis auf weiteres vermuten, dass die Ammoniakbildung in der Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme mit der Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases zusammenhängt.

---

[1]) Haber und Le Rossignol, Z. f. Elektroch. 14, 181 (1908).

Das Auftreten des Ammoniakspektrums bei Einspeisung nitroser Produkte in die Bunsenflamme wurde schon von de Watteville[1]) beobachtet. Seine Mitteilung scheint Kaysers Hauptstütze bei der Beurteilung der Banden α und β des Ammoniakspektrums gewesen zu sein. Die Ammoniakbildung in der Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme war de Watteville und Kayser unbekannt und macht das Auftreten der Ammoniakbande α ohne weiteres verständlich.

4. Gelegentlich bin ich bei brennenden Gemischen von Leuchtgas und Sauerstoff mit viel Stickoxyd einer auffallenden Erscheinung begegnet. Der Innenkegel der gespaltenen Flamme war dann von einer leuchtenden Gashaut umgeben, die sich bei gesteigerter Strömungsgeschwindigkeit von dem Kegel loslöste und in dem Gaszylinder auf- und abflatternd schwebte. Die flatternde Flamme trug unverkennbar den Charakter einer stehenden Explosion in den aus dem Innenkegel hervorgehenden Gasen ohne Mitwirkung sekundären Luftsauerstoffs. Diese Erscheinung hängt mit der grossen Reaktionsträgheit des Stickoxyds zusammen, infolge deren aus mässig heissen Innenkegeln ein Zwischengas hervorgehen kann, das sowohl Stickoxyd als brennbare Gase in erheblichen Mengen enthält. Dieses Zwischengas ist bei genügender Vorheizung durch den Innenkegel einer weitern Explosion fähig, die sich vom Innenkegel räumlich zu trennen vermag, wenn die beiden Explosionsgeschwindigkeiten in geeigneten Verhältnissen zueinander und zur Strömungsverlangsamung im Glaszylinder stehen. Immerhin ist das Auftreten zweier räumlich getrennter stehender Explosionen in einem Gasstrom eine Merkwürdigkeit, die meines Wissens bisher niemals beobachtet worden ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Die α-Bande des sogenannten Ammoniumspektrums, deren Beurteilung strittig ist, kann nicht dem System Stickstoff plus Sauerstoff zugeschrieben werden, sondern gehört tatsächlich dem Ammoniak an.

2. Im Innenkegel der Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme werden bei Leuchtgasüberschuss erhebliche Mengen von Ammoniak und von Cyan oder Cyanverbindungen gebildet.

---

[1]) Z. f. wiss. Phot. **7**, 279. De Watteville fand, dass in der Bunsenflamme das Edersche Ammoniakspektrum auftrat, wenn die Primärluft durch ein Gefäss strömte, in dem wässerige Lösungen von Ammoniak, Ammoniumnitrat oder Salpetersäure zerstäubt wurden.

3. Die gespaltene Leuchtgas-Sauerstoff-Stickoxydflamme zeigt die Erscheinung eines zweiten Explosionskegels im Zwischengas.

Diese Arbeit ist in dem Institut des Herrn Prof. Dr. F. Haber entstanden, wo ich nicht nur in das gesamte Gebiet eingeführt wurde, sondern auch die angewandten Methoden entwickelt vorfand. Herrn Prof. Haber bin ich persönlich für das fördernde Interesse, das er meinen Versuchen stets entgegengebracht hat, zu herzlichem Danke verpflichtet.

Herrn Dozenten Dr. R. Leiser, der mich beim Anstellen der spektroskopischen Versuche durch sachkundigen Rat und durch Ausführung zahlreicher Beobachtungen auf das wirksamste unterstützt hat, sage ich meinen herzlichsten Dank.

Über das periodische System der Elemente.

Von

Emil Baur.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 10. 2. 11.)

Beim Vergleich der bemerkenswerten Äquivalentvolum-Atomgewichtskurve, die Herr Curt Schmidt[1]) in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift mitgeteilt hat, mit der klassischen Atomvolumkurve Lothar Meyers fiel mir der logarithmische Charakter der Wellenzüge dieser Kurve auf. Als ich darauf die entsprechende Kurve mit den Logarithmen der Atomvolumina zeichnete, zeigte sich in der Tat, dass sich die Kurve Lothar Meyers in eine Zickzacklinie verwandelte, der einige Regelmässigkeiten eigentümlich sind, die jener Kurve abgehen. Die neue Kurve scheint geeignet, gewisse Aussagen des periodischen Gesetzes zu verschärfen, was ich durch folgende Erläuterung der in Fig. 1 wiedergegebenen Kurve dartun will.

Ich gebe zunächst in der Tabelle 1 die benutzten Werte nebst Quellenangabe, wo diese erforderlich scheint.

Tabelle 1. (v = Atomvolumen.)

Element	Atomgew. nach der internat. Tabelle von 1911	Dichte	log v	Bemerkungen und Literaturangabe
H_{fest}	1·008	0·0763	1·1209	— 260°. *Dewar*, Compt. rend. **129**, 451 (1899).
$He_{flüssig}$	4·0	0·154	1·4146	— 268·5°. *Kamerlingh Onnes*, Compt. rend. **147**, 421—424 (1908).
Li	6·94	0·59	1·0705	*Bunsen.*
Be	9·1	1·73	0·7210	*Lebeau*, Ann. Chim. Phys. (7) **16**, 498 (1899).
B	11.0	2·45	0·6522	*Moissan*, Compt. rend. **114**, 617 (1892).
$C_{Graphit}$	12·00	2·130	0·7508	— 188°. *Dewar*, Chem. News **85**, 277 (1902).
$C_{Diamant}$	12·00	3·52	0·5327	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 651 (1911).

Element	Atomgew. nach der internat. Tabelle von 1911	Dichte	log v	Bemerkungen und Literaturangabe
N_{fest}	14·01	1·0265	1·1351	— 252°. *Dewar*, Proc. Roy. Soc. **73**, 251—261 (1904).
O_{fest}	16·00	1·4256	1·0501	— 252°. *Dewar*, loc. cit.
$F_{\text{flüssig}}$	19·0	1·14	1·2219	— 200°. *Moissan* u. *Dewar*, Bull. soc. chim. [3] **17**, 931 (1897).
Ne	20·2	(1·04)	—	konstruiert.
Na	23·00	1·0066	1·3589	— 188°. *Dewar*, loc. cit.
Mg	24·32	1·74	1·1455	
Al	27·1	2·66	1·0081	
$Si_{\text{krist.}}$	28·3	2·49	1·0556	*Wöhler* (1856).
P_{rot}	31·04	2·34	1·1228	*Hittorf*.
$S_{\text{rhomb.}}$	32·07	2·0989	1·1841	— 188°. *Dewar*, loc. cit.
$Cl_{\text{flüssig}}$	32·46	1·66	1·3296	— 80°. *Knietsch*, Lieb. Ann. **259**, 100 (1890).
$Ar_{\text{flüssig}}$	39·88	1·4233	1·4475	— 189°. *Baly* u. *Donnan*, Journ. Chem. Soc. **81**, 914 (1902).
K	39·1	0·863	1·6562	
Ca	40·09	1·59	1·4016	*Ruff* u. *Plato*, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3612 (1902).
Sc	44·1	?	—	
Ti	48·1	5·174 4·0	0·9684 1·0800	geschmolzen rein „amorph" 85%ig } *L. Weiss* u. *Kaiser*, Z. f. anorg. Chemie **65**, 375, 397 (1910).
V	51·06	5·8	0·9447	geschmolzen, mit 5% *C*. *Moissan*, Compt. rend. **122**, 1297 (1896).
Cr	52·0	6·737	0·8875	*Glatzel*, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3127 (1890).
Mn	54·93	7·39	0·8712	*Glatzel*, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2857 (1889).
Fe	55·85	7·85	0·8521	
Ni	58·68	8·9	0·8191	
Co	58·97	8·718	0·8302	*Tilden*, Chem. News **78**, 16 (1898).
Cu	63·57	8·933	0·8523	
Zn	65·37	7·123	0·9625	
Ga	69·9	5·95	1·0700	*Lecoq* (1876).
Ge	72·5	5·469	1·1223	*Winkler* (1886).
As	74·96	5·727	1·1690	
Se_{grau}	79·2	4·8	1·2175	*Saunders*, Journ. physic. Chem. **4**, 491 (1900).
$Br_{\text{flüssig}}$	79·92	3·187	1·3993	

Element	Atomgew. nach der internat. Tabelle von 1911	Dichte	log *v*	Bemerkungen und Literaturangabe
*Kr*flüssig	82·9	2·155	1·5851	*Ramsay* u. *Travers*, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 674 (1901).
Rb	85·45	1·52	1·7500	*Bunsen* (1863).
Sr	87·63	2·63	1·5127	*Guntz-Galliot*, Compt. rend. **151**, 813 (1910). Im Vakuum sublimiert.
Y	89·0	?		
Zr	90·6	6·4	1·1509	*Weiss* u. *Neumann*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 266 (1910).
Nb	93·5	7·37	1·1033	*Marignac* (1868).
Mo	96·0	9·01	1·0276	*Moissan*, Compt. rend. **120**, 1320 (1895).
Ru	101·7	12·26	0·9188	
Rh	102·7	12·1	0·9296	
Pd	106·7	11·9	0·9526	
Ag	107·88	10·492	1·0121	*Kahlbaum* u. Gen., Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 177—294 (1902).
Cd	112·4	8·6482	1·1138	*Kahlbaum*, loc. cit.
In	114·8	7·421	1·1795	*Winkler* (1867). Nach *Thiel* ist die Dichte 7·12.
Sn	119·0	7·298	1·2135	*Stockmeier* (1894).
Sb	120·2	6·6178	1·2592	*Kahlbaum*, loc. cit.
Te	127·5	6·235	1·3097	*Kahlbaum*. loc. cit.
J	126·92	4·894	1·4139	— 188°. *Dewar*, loc. cit.
*X*flüssig	130·2	3·52	1·5681	*Ramsay* u. *Travers*, loc. cit.
Cs	132·81	1·886	1·8477	*Eckard* u. *Gräfe*, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 378 (1900).
Ba	137·37	3·78	1·5604	*Guntz*, Compt. rend. **141**, 1240 (1905). Im Vakuum sublimiert.
La	139·0	6·155	1·3537	*Muthmann* u. *Weiss*, Lieb. Ann. **331**, 1 (1904).
Ce	140·25	7·0424	1·2992	*Muthmann* u. *Weiss*, loc. cit.
Pr	140·6	6·475	1·3364	„ „ „
Nd	144·3	6·956	1·3145	„ „ „
Sm—Lu	150·4—174·0	—	—	
Ta	181·0	16·6	1·0376	*W. v. Bolton*, Z. f. Elektroch. **11**, 48 (1905).
W	184·0	18·72	0·9924	*L. Weiss* u. Gen., Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 336 (1910). Geschmolzen, 99·9 %ig.
Os	190·9	22·48	0·9290	
Ir	193·0	22·42	0·9349	
Pt	194·8	22·5	0·9374	

Element	Atomgew. nach der internat. Tabelle von 1911	Dichte	log *v*	Bemerkungen und Literaturangabe
Au	197·2	19·32	1·0089	
*Hg*fest	200·0	14·382	1·1432	— 188°. *Dewar*, loc. cit.
Tl	204·1	11·85	1·2358	*de la Rive* (1863).
Pb	207·1	11·38	1·2600	
Bi	208·0	9·7814	1·3277	*Kahlbaum*, loc. cit.
Th	232·4	12·16	1·2813	*v. Bolton*, Z. f. Elektroch. **14**, 768 (1908).
U	238·4	18·685	1·1060	*Zimmermann*, Lieb. Ann. **216**, 20 (1882).

Die Kurventafel, Fig. 1, deren Abszissen Atomgewichte, und deren Ordinaten die Logarithmen der Atomvolumina sind, enthält dreierlei Punkte: Beobachtete Werte sind durch Ringe wiedergegeben, korrigierte Werte durch Ringe mit Kreuzen, und Werte, die noch durch gar keine Beobachtung gedeckt sind, durch Kreuze.

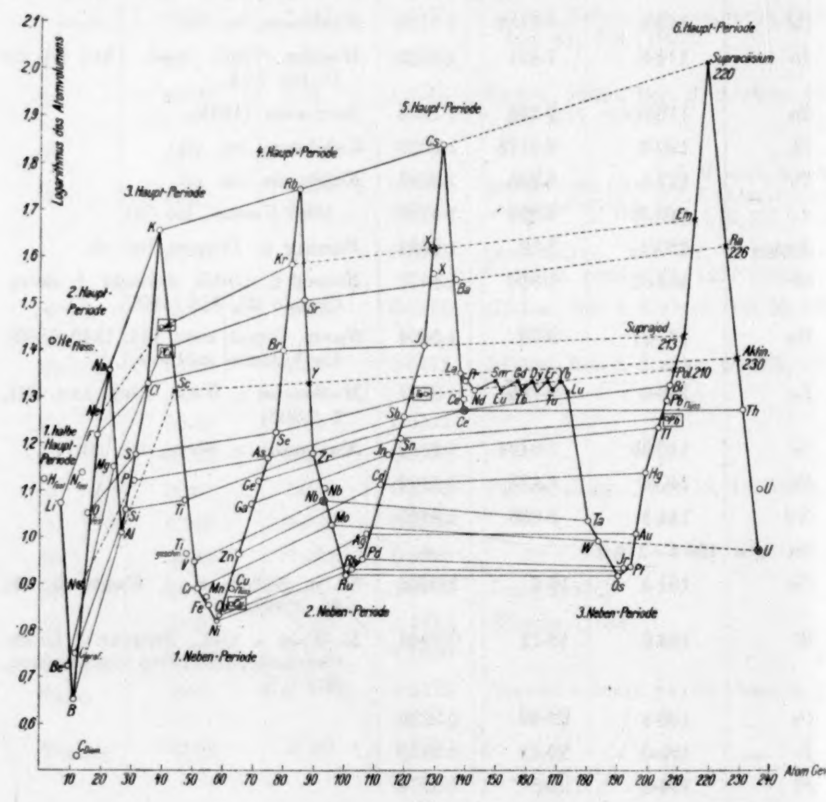


Fig. 1.

Betrachtet man den steilen Linienzug, so sieht man zunächst, dass die Werte gruppenweise ziemlich genau logarithmisch wachsen. Zu hohe Ansprüche an die Genauigkeit dürfen wir nicht machen, da wir ja nicht reduzierte Dichten verwenden. Um genau vergleichbar zu sein, müssen die Dichten in übereinstimmenden Zuständen gegeben sein, am besten mit ihren maximalen, überhaupt möglichen Werten, oder wenigstens reduziert auf den Druck Null und auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur — zugegeben, dass dieser für feste Stoffe eine ausgezeichnete Bedeutung besitze. Bei schwer zugänglichen Elementen sind die Dichten häufig wenig verlässig wegen unvollkommener Reinheit der Präparate. Von den Halogenen (*F*, *Cl*, *Br*), und den trägen Gasen (*He*, *Ar*, *Kr*, *X*) mussten die Dichten der Flüssigkeiten benutzt werden. All dies wirkt zusammen, um vorhandene Gesetzmässigkeiten zu trüben. Berücksichtigen wir dies, so wird man zugeben müssen, dass die beobachteten Werte den ausgezogenen Verbindungsgeraden sich hinreichend genau anschliessen, von einigen starken Ausnahmen abgesehen, auf die ich zurückkomme.

In zweiter Linie kommt in unserer graphischen Darstellung ganz scharf der Unterschied der Haupt- und Nebenperioden zum Ausdruck. Der Hauptvorzug der Darstellung von Curt Schmidt wird also mit den logarithmischen Atomräumlichkeiten auch erhalten, zugleich hat man den Vorteil, von jeder Willkür in bezug auf Valenzannahmen frei zu bleiben. Der Umstand, dass die Nebenperioden ein quantitativ anderes Wachstumsgesetz befolgen, als die Hauptperioden, zeigt deutlich, dass man zwei verschiedene Generationen von Elementen unterscheiden kann. Diesen Unterschied hatte Lothar Meyers Kurve nicht herausgebracht.

Im Anschluss an Curt Schmidt unterscheide ich: eine erste halbe Hauptperiode vom Lithium zum Bor, die zweite Hauptperiode vom Bor zum Aluminium, die dritte von diesem zum Titan, die vierte vom Selen zum Zirkon, die fünfte vom Tellur zum Cer, die sechste vom Element mit dem Atomgewicht 210 (Radiotellur oder Polonium) bis zum Uran. Zwischen die Hauptperioden schieben sich drei Nebenperioden ein: 1. vom Vanadin zum Arsen, 2. vom Niob zum Antimon, 3. vom Tantal zum Wismut. Die zwischen Cer und Tantal verbleibende Lücke wird nicht von einer Periode angefüllt, sondern von einem Elementenzug anderer Art, der Familie der seltenen Erden.

Die Hauptperioden haben steiles Gefälle und gehen einander nahe parallel; die Nebenperioden wesentlich flacheres Gefälle und laufen auch ungefähr parallel. Es ergeben sich für die Richtungskonstanten der Linienzüge folgende Zahlenwerte (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Log v = Logarithmus der Atomvolumina.
m = Atomgewicht.

Hauptperioden	Grenzen	$\frac{d \log v}{dm}$ aufsteigend	absteigend	Grenzen
1.	—	—	— 0·1030	*Li—B*
2.	*B—F*	0·0712[1]	— 0·0856	*Na—Al*
2.	*Al—Cl*	0·0386[2]	— 0·0596[3]	*K—Cr*
4.	*Se—Rb*	0·0852	— 0·1163	*Rb—Zr*
5.	*J—Cs*	0·0736	— 0·0772[4]	*Cs—Ce*
Nebenperioden		absteigend	aufsteigend	
1.	—	—	0·0191	*Co—Se*
2.	*Zr—Ru*	— 0·0210	0·0227	*Pd—Sb*
3.	*Ta—Os*	— 0·0110	0·0231[5]	*Hg—Bi*

Die untern Ecken der zweiten und dritten Nebenperiode sind durch die beiden Triaden der Platinmetalle abgestumpft. Ähnlich, aber der Richtung nach umgekehrt, ist die untere Ecke der ersten Nebenperiode durch zwei Elementenpaare abgestumpft, die an die seltenen Erden erinnern: Mangan und Eisen, Nickel und Kobalt. Es scheint, dass hier bereits eine kleine Unterbrechung des Periodenbaues vorliegt, die sich später in grösserm Stile bei den seltenen Erden wiederholt.

Dass der absteigende Ast der ersten Nebenperiode vom Titan zum Chrom nicht charakteristisch entwickelt ist, nämlich nicht gegen die Hauptperiode abgesetzt, hängt vielleicht mit der eigentümlichen Stellung des Titans zusammen. Die Elemente der Kohlenstoffgruppe liegen mit ihren ersten beiden Gliedern auf den aufsteigenden Ästen der Hauptperioden. Mit dem Titan aber springen sie auf die absteigenden Äste über, ein Verhalten, das sich in andern Gruppen nicht wiederholt.

Die Familie der seltenen Erden besteht aus Zwillingen. Der Partner des Dysprosiums ist in die Tafel nicht mit aufgenommen, wahrscheinscheinlich liegt er vor im Holmium. Von diesen Zwillingen kennen wir nur die Atomvolumina des ersten Paares, Praseodym und Neodym. Wegen der vollkommenen Isomorphie dürfen wir annehmen, dass die

[1]) Beim Fluor ist ein schwacher Knick. *B—Na* gibt 0·0589.

[2]) Beim Chlor ist ein schwacher Knick. *Al—K* gibt 0·0540.

[3]) *K—Ti* (geschmolzen) gibt — 0·0763; für die Periodenrichtung an und für sich besser passend, aber mit der Gruppenlinie (siehe weiter unten) unverträglich.

[4]) Oder — 0·0737 mit der beobachteten Dichte des Cers.

[5]) Beim Quecksilber ist ein schwacher Knick. *Pt—Bi* gibt 0·0296. Es steht dahin, ob es korrekter wäre, diese Linie zu ziehen.

Volumina der andern Glieder der Familie sehr ähnlich sind. Ich habe daher die seltenen Erdmetalle provisorisch als Zickzacklinie zwischen horizontalen Grenzen nach dem Vorbild der Didymkomponenten in die Tafel eingetragen. Verbinden wir dann das Grenzglied Lutetium mit dem Tantal, so ist die Richtung dieser Linie diejenige des absteigenden Astes einer Hauptperiode, zum Zeichen, dass die zwölf Mitglieder der seltenen Erden im engern Sinne vikariierend eintreten für eine grosse Periode, deren Vorgängerin beim Cer unvermittelt abbrach.

Auf der Fig. 1 (S. 572) erblickt man noch eine Schar Linienzüge, die in der Hauptsache horizontal streichen. Sie verbinden die Glieder der natürlichen Gruppen der Elemente. Unter den messbaren Eigenschaften der Elemente ist das Atomvolumen deswegen grundlegend, weil es massgebend ist für ihr kristallographisches und chemisches Verhalten. Ähnliches Atomvolumen bedingt Isomorphie und Isovalenz. Ich möchte nun als dritten Vorzug der hier behandelten Darstellung mit logarithmierten Volumwerten hervorheben, dass die Zugstrassen der natürlichen Gruppen viel mehr übereinstimmende Merkmale erkennen lassen als in Lothar Meyers Darstellung. Die Gruppenlinien ziehen in entsprechenden Atomgewichtsbereichen nahe parallel, gelegentlich schwach fächerförmig auseinanderstrahlend, so dass die Bahnen sich gegenseitig kontrollieren. Man kann daher mit einiger Sicherheit graphisch interpolieren und extrapolieren. Von diesem Verfahren habe ich Gebrauch gemacht, um einige beobachtete Dichtewerte zu korrigieren, und um die Orte von Elementen zu bestimmen, die entweder noch nicht gemessen oder noch nicht entdeckt sind.

Zuvor sei noch die Aufmerksamkeit auf den schroffen Richtungswechsel der Gruppenlinien gelenkt, der links von der dritten Hauptperiode einsetzt. Er entspricht dem wohlbekannten abweichenden Verhalten der niedern Glieder der natürlichen Gruppen. Die geänderte Richtung erstreckt sich auf drei Glieder für diejenigen Gruppen, die mit der ersten Halbperiode beginnen, auf zwei Glieder bei den übrigen Gruppen. Für die erste bis vierte Gruppe (nämlich *Li*, *Na*, *K*—*Be*, *Mg*, *Ca*—*B*, *Al*, *Sc*—*C*, *Si*) streichen die Bahnen nahe parallel, für die fünfte Gruppe (*N*, *P*) etwas weniger, für die sechste und siebente Gruppe (*O*, *S*—*F*, *Cl*) deutlich weniger steil, während sie in der nullten Gruppe (*Ne*—*Ar*), die nach anerkannter Auffassung einen Übergang zwischen der siebenten und ersten Gruppe bildet, sich wieder aufzurichten scheint.

Wenn wir es nun unternehmen wollen, das Prinzip der Gruppenbahnen und das der Periodenzweige zur Konstruktion der noch fehlenden Elemente der sechsten Periode zu verwenden, so können wir

folgendermassen verfahren. Wir verlängern den Ast, auf dem Uran und Thor liegen, nach oben bis zum Schnittpunkt mit der geradlinig verlängerten Gruppenlinie Strontium—Baryum. Dieser Schnittpunkt muss das Radium liefern. In der Tat ist eine Abszisse 226. Die Atomgewichtstabelle für 1911 gibt für Radium 226·4. Ähnlich ergibt die Verlängerung der Brom—Joddirektrix mit der Verlängerung des Periodenzweiges Quecksilber—Wismut das Suprajod mit dem Atomgewicht 213; weiter folgt das höhere Homologe des Lanthans, das wir wohl im Aktinium vor uns haben, mit dem Atomgewicht 230. Aktinium kommt ja in Gesellschaft des Lanthans in der Natur vor[1]). Etwas weniger überzeugend lässt sich für das höhere Homologe des Tellurs, das Radiotellur oder Radium F oder Polonium, das Atomgewicht 210 ermitteln. Dieses Element ist nach Marckwald[2]) vielleicht dem Tellur verwandt. Ziehen wir nun weiter den absteigenden Periodenast über das Radium hinaus bis zum Schnittpunkt mit der Rubidium—Caesiumdirektrix, so erhalten wir das Supracaesium mit dem plausiblen Atomgewicht 220, und als eine Art Bestätigung des so bestimmten Punktes erweist sich die Verbindung Supracaesium—Suprajod als merklich parallel mit dem entsprechenden aufsteigenden Periodenast Jod—Caesium. Nun lässt sich schliesslich die Direktrix der trägen Gase bis zum Schnitt mit dem sechsten Periodenaufschwung ausziehen. Der Schnittpunkt liegt bei 217, während für die Emanation von Debierne neuerdings 220 experimentell ermittelt wurde. Somit hätten wir die Periode der radioaktiven Elemente, die oberhalb des Wismuts beginnt, mit einer gewissen Gewähr für Richtigkeit zu ergänzen vermocht.

Auch Curt Schmidt hat die radioaktive Periode in seine Äquivalentvolumkurve aufgenommen. Der Unterschied ist aber der, dass die Periode dort freihändig gezeichnet wurde, während wir sie konstruieren konnten.

Hierbei habe ich nun schon Gebrauch gemacht von interpolierten und korrigierten Werten. Graphisch interpoliert ist die Direktrix Scandium—Lanthan. Man sucht zuerst den Platz des Yttriums auf dem absteigenden Aste der vierten Hauptperiode, dann verbindet man Yttrium und Lanthan und zieht bis zur dritten Hauptperiode durch. Der Schnitt liefert gerade das Atomgewicht des Scandiums, und auch die Verbindung Scandium—Aluminium fügt sich dem systematischen Verhalten. Indessen wird man in Analogie mit der Direktrix der alkalischen Erden den

---

[1]) Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3011 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 591 (1905).

wahren Platz des Scandiums etwas tiefer zu suchen haben, bei der Ordinate $\log v = 1{\cdot}25$, d. i. der Dichte 2·48.

Was die korrigierten Werte anbetrifft, so kommen in meiner Tafel deren fünf vor, von denen uns zunächst vier interessieren: das Xenon, das Cer, das Thor und das Niob.

Mit der angegebenen Dichte des Xenons fällt sein Platz etwas aus der Periode und aus der Gruppe heraus, wenn wir für letztere nach Analogie der sichern Fälle einen geradlinigen Verlauf verlangen. Beides verschwindet, wenn man die Dichte von dem angegebenen Wert[1]) 3·52 auf 3·07 herabsetzt. Da mit sehr wenig Substanz (mit 0·009 ccm) gearbeitet worden ist, so ist ein Fehler von diesem Betrag sehr wohl möglich[2]).

Die Dichte des Cers, früher von Hildebrandt in Bunsens Laboratorium zu 6·7 bestimmt, ist von Muthmann und L. Weiss[3]) an einem vorzüglichen Präparat gleich 7·04 gefunden worden, welcher Wert zweifellos viel richtiger ist. Auch kommt das Cer mit dieser Dichte richtig in die Periode hinein. Schärfer scheint mir aber das Gruppenkriterium, und aus der Gruppe fällt das Cer noch etwas heraus. Der Parallelismus der Gruppenlinien dürfte eine noch höhere Dichte verlangen, nämlich ungefähr 7·48. Man weiss, dass Cer auch nach dem Umschmelzen immer noch beträchtliche Mengen Gas, wohl ausschliesslich Wasserstoff, zurückhält. Es kann daher leicht sein, dass die Bestimmung von Muthmann und L. Weiss noch zu niedrig ausgefallen wäre.

Die Dichte des Urans stammt von Zimmermann aus dem Jahre 1882. Sie ist mit 18·685 entschieden viel zu niedrig. Denn nach der sehr genauen Arbeit von L. Weiss u. Gen.[4]) aus Muthmanns Laboratorium beträgt schon die Dichte des Wolframs 18·72. Nach der Analogie muss das höhere Homologe wesentlich dichter sein. Wahrscheinlich wird reines Uran sogar dichter sein als Platin. Inzwischen ist es ziemlich ausgeschlossen, dass Zimmermann reines Uran in Händen gehabt hatte. Denn er konnte sein Metall schmelzen. Nun aber lässt sich aus der Schmelzpunktskurve der Elemente mit Sicherheit entnehmen, dass Uran beträchtlich höher schmelzen muss als Thorium. Für dieses ermittelte kürzlich v. Wartenberg[5]) an einem Präparat mit

---

[1]) Ramsay und Travers, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 608 (1901).

[2]) Die Dichte des Neons haben Ramsay und Travers (loc. cit.) zu 1·0 extrapoliert. Aus unserer Kurve ergibt sich nahe übereinstimmend 1·04.

[3]) Lieb. Ann. **331**, 1 (1904).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 279—341 (1910).

[5]) Z. f. Elektroch. **15**, 866 (1909).

0·15% C (= 2% Carbid) den Schmelzpunkt 1700°, der, wie der Autor selbst zutreffend ausführt, noch um etwa 100° zu tief sein kann. Wir kommen also für Uran auf über 2000°; ja, wenn es erlaubt ist, nach dem Wolfram zu urteilen, sogar auf über 3000°. Es bedarf keines Wortes, dass Zimmermann keinesweg über die Einrichtungen verfügte, die zum Schmelzen so schwer schmelzender Stoffe erforderlich sind. Wenn wir also über seine Dichteangabe hinweggehen und den Uranpunkt konstruieren, so bietet sich dazu kein anderer Weg, als der Verlängerung der Direktrix Molybdän—Wolfram zu folgen. Man kommt dann zu der allerdings frappierenden Dichte von 25·15. Indessen stehe ich nicht an, diesem Werte zu vertrauen, da er durch den Platz, den das Thorium einnimmt, und denjenigen, der für das Radium zu konstruieren ist, bestätigt wird.

Die Dichte des Niobs, früher von Roscoe zu 7·06 und von Marignac zu 7·36 angegeben, ist von W. v. Bolton[1]) nach Messungen im Laboratorium von Siemens & Halske auf 12·16 erhöht worden. Dieser Wert ist unmöglich hoch. Er stünde ohne jede Analogie da. Die Entfernung vom Niob zum Tantal ist die gleiche wie vom *Mo*, *Ag*, *Pd*, *Ru* beziehentlich zum *W*, *Au*, *Os*, *Pt*. Der Dichteunterschied dieser Paare beträgt rund zehn Einheiten. Da nun die Dichte des Tantals, wie wir gerade durch v. Bolton[2]) erfahren haben, 16·6 beträgt, so kann die Dichte des Niobs keinesfalls mehr wie sieben bis acht betragen. Marignacs und Roscoes Bestimmung scheint nun aber doch etwas zu niedrig zu sein. Diese Forscher arbeiteten mit pulverigem Material, das ja niemals ganz zuverlässig ist. Mit Marignacs Wert fügt sich das Niob zwar der Periode, nicht gut dagegen dem Parallelismus der Gruppenbahnen. Um diesen zur Geltung zu bringen, muss die Dichte des Niobs etwa zu 7·8 angesetzt werden. Die dadurch veranlasste Vertikalverschiebung lässt seine Einordnung in den Periodenverband ungestört.

Handelte es sich bis hierher um verhältnismässig leicht zu motivierende Korrekturen, so ist dagegen der letzte, noch zu behandelnde Fall von eigenartiger Schwierigkeit. Er betrifft den festen Stickstoff. Seine Dichte soll nach Dewar[3]) bei — 252·5° 1·0265 betragen, während nach demselben Autor der feste Sauerstoff die Dichte 1·4256 besitzt. Nun aber verlangt der Periodenverband für den Stickstoff eine den Sauerstoff beträchtlich übertreffende Dichte, nämlich 1·79. Man steht nun vor der Wahl: entweder hat die Schaumigkeit des Stickstoffeises

---

[1]) Z. f. Elektroch. **13,** 145 (1907).
[2]) Z. f. Elektroch. **11,** 48 (1905).
[3]) Proc. Roy. Soc. **73,** 256—261 (1904).

die Bestimmung vereitelt, oder der Stickstoff tritt in zwei in ihrer Dichte sehr verschiedenen festen Formen auf, von denen wir bis jetzt nur die weniger dichte und systematisch unbrauchbare kennen, oder schliesslich: der Stickstoff gehört nicht zum periodischen System; dann wäre sein Platz in diesem frei, und es gälte, nach dem Vertreter zu suchen, der denselben ausfüllt. Die letztere Möglichkeit ist natürlich die entfernteste, zu der man sich nicht entschliessen wird, ehe die beiden ersten Möglichkeiten versagt haben. Jedenfalls ist eine Nachprüfung der Dichte des festen Stickstoffs eine dringende Aufgabe.

Ich komme nun zu zwei Elementen, wo die Wahl zwischen zwei Formen zu treffen ist: Kohlenstoff und Titan. Beim Kohlenstoff wird man zunächst an den Diamant denken. Dieser erweist sich aber als systematisch unbrauchbar. Dagegen fügt sich der Graphit ins System. Bei näherer Untersuchung wird es dann auch klar, dass dieser sich nach seinen andern Eigenschaften ausser der Dichte, nämlich dem optischen Verhalten und Leitvermögen, viel mehr den bekannten Formen des Bors und Siliciums anschliesst als der Diamant. Dieser ist eben etwas ganz Besonderes. Wohl möchte es indessen sein, dass auch vom Bor und Silicium Formen mit sehr hoher Dichte existenzfähig sind. Nur dürften die diamantartigen Formen dieser Elemente noch schwieriger zugänglich sein als der Diamant selbst, dessen Darstellung ja auch noch keineswegs befriedigend gelungen ist, trotz der Bemühungen Moissans und trotz vereinzelter sonstiger Nachrichten.

Auf einen ähnlichen Fall stossen wir beim Titan. Die Dichte des reinen, elektrisch umgeschmolzenen Titans ist kürzlich in einer aus Muthmanns Laboratorium hervorgegangenen schönen Arbeit von L. Weiss und Kaiser[1]) zu 5·174 bestimmt worden. Dieser Wert stimmt nun gar nicht zum Perioden- und Gruppenverband. Dagegen stimmt das sogenannte „amorphe“ Titan ganz wohl. Dessen Dichte wird von den genannten Autoren zu rund 4 (3·988) angegeben. Der Ausdruck „amorph“ ist wohl nicht im strengen Sinne zu nehmen, er soll wohl nur daran erinnern, dass man ein schwarzes Pulver vor sich hat, wie man es bei der Reduktion des Kaliumtitanfluorids mit Natrium eben erhält. Solche Produkte pflegen aber trotzdem kristallinisch zu sein. Man darf aber wohl sicher annehmen, dass es sich um eine allotrope Form handelt, die sich zu dem umgeschmolzenen Titan verhält wie der Graphit zum Diamant. Die Dichte ~ 4 ist an einem Präparat bestimmt, das nach Analyse 85% Titan enthielt, der Rest war Sauerstoff und etwas Eisen (3·2%). Die dadurch verursachten Fälschungen der Dichte

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **65**, 345—403 (1910).

des Titans dürften sich vielleicht kompensieren; möglich auch, dass die wahre Dichte des reinen Titans in dieser Form sogar noch etwas gegeringer wäre.

Nach Erledigung dieser Fälle bleiben noch fünf Elemente übrig, die nur aus dem Periodenverband herausfallen, nicht aber aus den Zugstrassen der Gruppen. Die erstere Abweichung ist so gross, und die Dichten der betreffenden Elemente sind so sicher bekannt, dass an eine Korrektur nicht zu denken ist. Die Elemente, um die es sich handelt — sie sind in der Kurventafel in Vierecke eingeschlossen —, sind Argon, Tellur, Calcium, Kupfer und Blei. Von den beiden ersten ist es wohlbekannt, dass sie sich dem periodischen System insofern nicht fügen, weil ihre Atomgewichte nicht zwischen ihre unzweifelhaft gegebenen Nachbarn fallen.

Wenn sich nun diese beiden Exemplare sozusagen schon dem unbewaffneten Auge durch die besagte Beziehung zu den Nachbarelementen als Ausnahmefälle bemerklich machen, so musste man sehr wohl damit rechnen, dass bei genauem Zusehen noch mehrere Elemente in ähnlichem Falle befindlich sich erzeigen möchten, nur konnte man es bisher in Ermanglung eines scharfen Unterscheidungsmerkmals nicht wahrnehmen. Nachdem wir ein solches in der logarithmischen Funktion des Atomvolumens gefunden haben, erweisen sich in der Tat noch Calcium, Kupfer und Blei von einer Abweichung desselben Charakters betroffen. Um anschaulich zu machen, wieviel die Abweichung ausmacht, habe ich beim Blei und Kupfer noch die Dichten der Schmelzen eingezeichnet.

Meines Erachtens sind diese Diskrepanzen nur die schlimmsten ihrer Art, und handelt es sich um eine allgemeine Erscheinung. Hätten wir auch die völlig genauen Dichten in übereinstimmenden Zuständen, so würden doch noch viele kleine seitliche Ausweichungen von den Geraden der Periodenzweige übrig bleiben. Es handelt sich beim Periodengesetz mehr um Zugstrassen, als um mathematisch genau bestimmte Plätze.

Ist es erlaubt, eine Meinung darüber zu äussern, wie die strenge Bedeutung der Zickzacklinie der Perioden mit der faktischen Abweichung mehrerer Atomgewichte zu vereinbaren wäre, so möchte ich auf eine in Ostwalds Faraday-Lecture[1]) geäusserte Idee zurückgreifen. Stellen wir uns senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 1 in jedem Punkte die Energie vor, die die Materie bei den daselbst herrschenden Zuständen der physikalischen und chemischen Verdichtung besitzt. Dann werden wir eine Fläche bekommen, die aussieht, wie die Decke einer Tropf-

[1]) Journ. chem. Soc. 85, 506—522 (1904).

steinhöhle. Jeder Stalaktit, dessen Spitze einem Energieminimum entspricht, repräsentiert ein Element. Nun könnte die Sache so liegen, dass die Spitzen der Stalaktite genau auf den Periodengeraden lägen. Allein unsere Atomgewichte und Atomvolumina, die beiden Kapazitätsgrössen, die man zusammenfassend den Materialwert eines Elements nennen möchte, könnten Durchschnittswerte sein, zu deren Bildung man die Gestalt der Energiefläche in der Umgebung des Minimums mitberücksichtigen muss. Der Energiewert eines Elements fällt dann natürlich auch nicht mit dem betreffenden Minimum der Fläche im Diagramm Volumen-chemische Masse—Energie zusammen. Trotzdem würde das Minimum seine bestimmte Bedeutung behalten. Immer nun, wenn ein Stalaktit mehr oder weniger asymmetrisch gebaut ist, würden jene Durchschnittswerte und die Fusspunkte der Stalaktiten etwas auseinanderfallen und damit eine Abweichung von der genauen Befolgung der Periodenbahnen gegeben sein.

Merkwürdig ist das Atomvolumen des Heliums. Nach der Bestimmung von Kamerlingh-Onnes[1]) ist sein Atomvolumen etwa doppelt so gross wie das des Wasserstoffs. Man hätte voraussetzen dürfen, dass das Atomvolumen des Heliums die alte Frage entscheiden müsste, ob der Wasserstoff eigentlich vom periodischen Systeme mit umfasst wird oder nicht. Die vorliegende Bestimmung scheint diese Frage aber doch nicht zu entscheiden, da man dem kritischen Punkt zu nahe ist (Siedepunkt 4·5° abs., Verhältnis der Dampf- und Flüssigkeitsdichte 11 : 1, kritische Temperatur etwas über 5° abs., beim Druck 2·3 Atm.). Bei weiterer Abkühlung — eventuell unter den — 273ten Grad der gasthermometrischen Skala — würde das flüssige Helium sich voraussichtlich noch stark zusammenziehen. Das Gleiche gilt vielleicht auch für den Wasserstoff. Die vergleichbaren Dichten, die wir brauchen, sind — abgesehen von der Formart — offenbar die Maximaldichten der Elemente, die Zustände höchster Konzentration.

Somit erkennen wir als nächste vornehmste Aufgaben der präparativen anorganischen Chemie: 1. die Reindarstellung des Urans und Messung seiner Dichte und seines Schmelzpunkts, 2. die Identifizierung des Suprajods, Supracaesiums und Supratantals unter den radioaktiven Stoffen, 3. die Darstellung und Untersuchung der Metalle der seltenen Erden, einschliesslich des Yttriums und Scandiums.

Überblickt man die nun vorliegende Systematik der Elemente, so gewinnt man den Eindruck, dass die Epoche der Entdeckung neuer

[1]) Compt. rend. **147**, 421—424. Arch. neerl. sc. exactes nat. (2) **14**, 289—308. Chem.-Ztg. **32**, 901—903.

Elemente abgeschlossen ist. Wenn wir annehmen, dass die radioaktiven Elemente der sechsten Periode sich bereits unter den bekannten und benannten radioaktiven Elementen (z. B. dem Ionium, Mesothorium usw.) vorfinden und nur noch der Identifizierung mit dem Suprajod, Supracaesium und Supratantal harren, so bleibt für weitere, dem Periodenverbande angehörige Elemente kein weiterer Platz frei.

Auf den ersten Blick scheint es dann sogar, dass wir in Anbetracht der grossen Zahl von radioaktiven Umwandlungsprodukten, die die Forschung unterscheiden lehrte, bereits an einem Überschuss von Elementen leiden. Aus dieser Bedrängnis rettet indessen die Vorstellung, dass die radioaktiven Zerfallsprodukte gruppenweise im Verhältnis der Allotropie stehen möchten.

Zur Erklärung muss hinzugefügt werden, dass ich glaube, man irrt sich, wenn man voraussetzt, dass auf die Transmutation der Elemente die stöchiometrischen Gesetze Anwendung finden[1]). Bei der Umformung der Elemente kehrt die Materie zwischendurch in den indifferenten Embryonalzustand — vergleichbar dem Teige des Bäckers vor der Formung des Brotes — zurück, wo jene Individualisierung aufhört, deren Ausdruck das Atomgewicht ist. Kommt die Materie ins Fliessen, und ergiesst sie sich — um im Bilde zu reden — aus einem Stalaktiten in einen andern oder deren mehrere, so tut man der Sache Gewalt an, und man vulgarisiert sie zugleich, wenn man diesen Vorgang jenen stöchiometrischen Beschränkungen unterwirft, die für die Reaktionen der gewöhnlichen Chemie gelten. Vergeht ein Element vom Atomgewicht A, so mag das Atomgewicht B des neu entstehenden Elements gleich, grösser oder kleiner sein, und es kann in jedem Fall noch ein beliebiger Bruchteil der umgewandelten Masse in irgend ein Nebenprodukt, z. B. Helium oder Elektron, übergehen. Sind die Atomgewichte A und B gleich, so haben wir den Fall der radioaktiven Allotropie. Immer, wenn Elektronen bei der Transmutation als Nebenprodukt entstehen, hört natürlich die Geltung des Satzes von der Gewichtserhaltung auf, da das freie Elektron zwar Masse besitzt, aber nicht graviert. Durch die radioaktiven Vorgänge verliert der Endkörper an Gewicht.

Nun bleibt noch ein Wort zu sagen über das Mangan. Das Mangan ist ein Zwilling des Eisens, wie das Nickel ein Zwilling des Kobalts; dass es höhere Homologe des Mangans geben könnte oder müsste, deutet der Duktus des Periodenzickzacks nicht an, eher schliesst er es aus. Vergeblich wird man die höhern Homologen des Mangans erwarten.

[1]) Vgl. die betreffende Stelle in der italienischen Ausgabe meiner chemischen Kosmographie. Bibliotheca di coltura, Nr. 21, Seite 36, Milano 1907.

Es dürfte sich schliesslich empfehlen, der geklärten Sachlage entsprechend, Mendelejeffs Elemententafel etwas abzuändern. Lassen wir uns dabei von dem gewiss richtigen Grundsatze leiten, die bewährte und von Mendelejeff mit erlesenem Geschmack entworfene Tafel soviel wie möglich beizubehalten, so gelangen wir etwa zu folgender Anordnung (Tabelle 3):

Tabelle 3.

Das periodische System der Elemente.

Die Klammern bedeuten Anfang und Ende der Hauptperioden.

Nullte Gruppe	Erste Hauptgruppe	Erste Nebengruppe	Zweite Hauptgruppe	Zweite Nebengruppe	Dritte Hauptgruppe	Dritte Nebengruppe	Vierte Hauptgruppe	Vierte Nebengruppe	Gruppe der seltenen Erden	Fünfte Hauptgruppe	Fünfte Nebengruppe	Sechste Hauptgruppe	Sechste Nebengruppe	Siebente Gruppe	Eisen-Platingruppe
He	*Li*		*Be*		*B*]		[*C*			*N*		*O*		*F*	
Ne	*Na*		*Mg*		*Al*]		[*Si*			*P*		*S*		*Cl*	
Ar	*K*		*Ca*		*Sc*		*Ti*]				*V*		*Cr*		{*Mn* *Ni* / *Fe* *Co*
Kr	*Rb*	*Cu*	*Sr*	*Zn*	*Y*	*Ga*	*Zr*]	*Ge*		[*As*	*Nb*	*Se*	*Mo*	*Br*	*Ru* *Rh* *Pd*
X	*Cs*	*Ag*	*Ba*	*Cd*	*La*	*In*	*Ce*]	*Sn*	{*Pr* *Sm* *Gd* *Dy* *Er* *Yb* / *Nd* *Eu* *Tb* *Ho* *Tu* *Lu*	[*Sb*	*Ta*	*Te*	*W*	*J*	*Os* *Ir* *Pt*
Em	Supracäs.	*Au*	*Ra*	*Hg*	Akt.	*Tl*	*Th*	*Pb*		[*Bi*	Supratantal	Pol.	*U*	Suprajod	

Braunschweig, Februar 1911.

Über die Faktoren, die den Kristallhabitus bedingen.

Von

R. Marc und A. Ritzel.

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Jena.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 10.)

Während sich der eine von uns (Marc) seit längerer Zeit mit dem Studium des Kristallisationsvorgangs beschäftigte und auf Grund seiner experimentellen Befunde zu dem Ergebnis gelangt ist, dass Zusätze auf den Kristallhabitus wirksam sind, wenn sie adsorbiert werden, d. h. nichts anderes, als wenn sie die Oberflächenspannung an der Grenzfläche fest-flüssig beeinflussen, und ferner, dass die verschiedenen Flächen gleicher Kristalle sich bezüglich der Adsorption verschieden verhalten[1]), d. h. also, dass diese Zusätze die Oberflächenspannung der verschiedenen Flächen gegen die Lösung in verschiedenem Masse beeinflussen, ist es dem andern von uns (Ritzel) gelungen, die vielumstrittene Frage, ob die an ein und demselben Kristall auftretenden Flächen verschiedene Löslichkeit besitzen können, experimentell einwandfrei zu bejahen[2]). Auf die experimentellen Resultate des letztern müssen wir hier mit wenigen Worten hinweisen.

Es gelang ihm, nachzuweisen, dass die verschiedenen Flächen des regulären Systems am Kochsalz in reinem Wasser verschiedene Löslichkeit besitzen, und ferner, speziell für die beiden Formen Oktaeder und Würfel, dass ersterer in Wasser löslicher ist als letzterer, dass aber bei Zusatz einiger Stoffe, wie Harnstoff und Formamid, die Löslichkeit der Würfelfläche oberhalb bestimmter Konzentrationen der Zusätze grösser wird als die der Oktaederfläche, d. h. dass mit wachsender Konzentration der Zusätze die Löslichkeitskurven von Würfel- und Oktaederfläche sich schneiden. Durch langsame Züchtungsversuche konnte er zeigen, dass in der Nähe des Schnittpunkts Kubooktaeder kristallisierten, in einiger Entfernung unterhalb desselben Würfel und oberhalb Oktaeder. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden an Flächen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911).

[2]) Zentralbl. f. Min. 1910, 498; Zeitschr. f. Kristallogr. **49**, Heft 2, S. 152 bis 192 (1911).

ausgeführt, die durch sorgfältiges Schleifen und Polieren erhalten und durch Abdecken mit Paraffin von den andern Flächen getrennt waren.

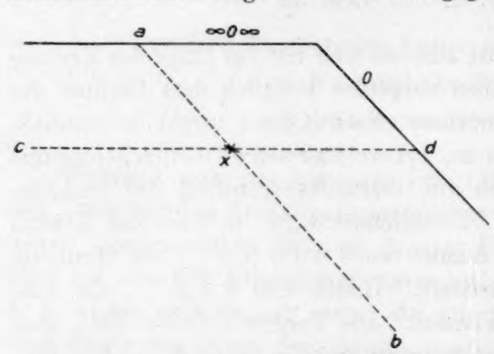
Die nachfolgenden Erwägungen sind Resultate zahlreicher Diskussionen, die wir während der Ausführung unserer Arbeiten gepflogen haben, und da es sich kaum feststellen lässt, wieviel davon geistiges Eigentum jedes Einzelnen ist, so sind wir übereingekommen, dieselben gemeinsam zu veröffentlichen.

Curie[1]) und nach ihm fast alle, die sich mit der Frage des Kristallhabitus beschäftigt haben, haben denselben lediglich dem Einfluss der Oberflächenspannung zugeschrieben. Nach Curie strebt bekanntlich jeder Kristall derjenigen Form zu, bei welcher seine Oberflächenenergie ein Minimum ist. D. h. wenn die Oberflächenspannung der verschiedenen Flächen durch $\sigma, \sigma', \sigma''\ldots$ bezeichnet wird, so wäre der Kristall im Gleichgewicht, wenn die Summe $\sigma o + \sigma' o' + \sigma'' o''\ldots$ ein Minimum von allen möglichen Fällen darstellt. Hierin sind $o, o', o''\ldots$ die Ausdehnung der verschiedenen Flächen. Die Theorie Curies kann aber nur so lange strenge Gültigkeit beanspruchen, als keinerlei andere Einflüsse als die Oberflächenspannung die Kristalltracht mitbedingen. Dies wird aber zweifellos der Fall sein, wenn die einzelnen Kristallflächen verschiedene Löslichkeit besitzen. Theoretisch ist nun eine verschiedene Löslichkeit eine Notwendigkeit, wenn wir verschiedene Oberflächenspannungen voraussetzen. Denn denken wir uns ein Prisma und eine Pyramide desselben Stoffs, die in eine gesättigte Lösung tauchen, und es haben die beiden Formen verschiedene Oberflächenspannung, so sind dieselben zweifellos nicht im Gleichgewicht; wenn aber zwei Stoffe bezüglich einer Eigenschaft nicht im Gleichgewicht sind, so werden sie es auch nicht bezüglich aller andern Eigenschaften, also auch nicht bezüglich der Löslichkeit sein können. Irgend eine quantitative Beziehung zwischen der Differenz der Oberflächenspannung und der Löslichkeit besteht natürlich nicht. Es wird also nur $\sigma - \sigma'$ und $l - l'$ gleichzeitig Null; l und l' bedeuten die betreffenden Löslichkeiten. Weiter können wir noch aussagen, dass die Form mit der grössern Oberflächenspannung auch die grössere Löslichkeit besitzen muss. Die Differenz $l - l'$ kann also sehr klein bei recht bedeutenden Werten von $\sigma - \sigma'$ sein, dass sie aber auch recht bedeutende Werte annehmen kann, das haben eben die Messungen Ritzels für Oktaeder- und Würfelfläche des Steinsalzes erwiesen. Bei einem Kubooktaeder dieses Stoffs wird also zweifellos die relative Ausdehnung der beiden Flächenarten von der Löslichkeit mitbedingt werden.

[1]) Bull. Soc. Acad. Fr. 8, 145 (1885).

Es ist nun vielfach die Ansicht geäussert worden[1]), dass ein Kristall, dessen Flächen verschiedene Löslichkeit besitzen, niemals ein beständiges Gebilde darstellen kann, da die löslichere Fläche verschwinden, die unlöslichere sich bilden müsste.

Diese Ansicht entspringt aus einem prinzipiellen Irrtum, der am leichtesten durch folgende Betrachtung geklärt wird: Es ist wohl ausser Zweifel, dass ein Kristall in verschiedenen Richtungen verschiedene Eigenschaften besitzt. Denken wir uns nun einen Punkt x eines beliebigen Kubooktaeders (Fig. 1) und schleifen jetzt das Kubooktaeder parallel zur Oktaederfläche bis zur Linie ab ab, so wird der Punkt x ein Punkt der Oktaederoberfläche und wird die Eigenschaften derselben besitzen. Schleifen wir dagegen parallel zur Würfelfläche, so wird er ein Punkt der letztern und wird dementsprechend die Eigenschaften dieser Fläche besitzen.



Es ist also an einem Kristall die Eigenschaft eines beliebigen Punkts bedingt durch die Eigenschaften der umgebenden Punkte. Dies gilt natürlich auch für die Löslichkeit. Die Löslichkeit messen wir durch den osmotischen Druck, der ihr das Gleichgewicht hält; dieser ist in der ganzen Lösung nach allen Richtungen gleich, folglich muss auch die Löslichkeit eines vollständig eintauchenden Kristalls nach allen Richtungen gleich sein. Diese Tatsache widerspricht aber in keiner Weise der andern, dass die einzelnen Flächen als solche verschiedene Löslichkeit besitzen.

Lassen wir also zwei solche Flächen isoliert von den übrigen Flächen in eine und dieselbe Lösung tauchen, so muss die schwerer lösliche auf Kosten der leichter löslichen wachsen. Es existiert also eine ganz bestimmte Kraft, die Stoff von der einen zur andern Fläche treibt. Beim vollständigen Kristall findet, wenn er in seine gesättigte Lösung taucht, ein solches Wachsen der einen Fläche auf Kosten der andern nicht statt, es muss hier also die betreffende Kraft durch irgend eine Gegenkraft kompensiert sein. Welcher Art diese Kraft ist, zeigt eine einfache Überlegung.

[1]) Pockels, Zentralbl. f. Min. 1906, 664; Wagner, Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 401 (1910) u. a.

Denken wir uns einen kleinen Würfel von Steinsalz einerseits, eine allseitig gegen ihre Umgebung isolierte Würfelfläche anderseits, in eine gesättigte Lösung tauchend, und transportieren wir die sehr kleine Menge dw von der Fläche zum Würfel, so wird die Fläche des abgedeckten Würfels hierdurch nicht geändert, die Oberfläche des Würfels aber um do vergrössert. Da an dem System selbst vor und nach dem Vorgang sich nichts geändert hat, so muss die Arbeit, die für die Auflösung erforderlich war, geringer sein als diejenige, die bei der Abscheidung am Würfel erhalten wurde, und zwar um den Betrag, der nötig ist um die Oberfläche o des Würfels um do zu vergrössern, d. h. der Menge dw eine Form zu geben. Das ist aber eine Arbeit gegen die Oberflächenspannung.

Es wird also eine isolierte Fläche stets eine geringere Löslichkeit besitzen als die ganze Form, und zwar um einen Betrag, der durch die Oberflächenarbeit bedingt, also von der Oberflächenspannung abhängig ist.

Die Kraft, die das oben gefundene, in verschiedenen kristallographischen Richtungen verschiedene Auflösungsbestreben und das damit verbundene Bestreben der einen Fläche, auf Kosten der andern zu wachsen, auskompensiert, ist daher die Oberflächenspannung.

Wir haben also nun folgende Tatsachen:

1. Unter dem Einfluss der Oberflächenspannung allein ist der Kristall bestrebt, die Form anzunehmen, für die die gesamte Oberflächenenergie ein Maximum ist; also $\sigma o + \sigma' o' + \sigma'' o'' \ldots = \text{Min.}$

2. Unter dem Einfluss des Auflösungsbestrebens, das in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte besitzt und durch die Löslichkeit isolierter Flächen gemessen wird, ist der Kristall bestrebt, die löslichere Fläche zugunsten der schwerer löslichen verschwinden zu lassen.

3. Der Kristall wird eine Form als Gleichgewichtsform annehmen, bei der sich die beiden obigen Tendenzen die Wage halten.

Es wird also der Kraft, die bedingt ist durch die Löslichkeitsdifferenz der Einzelflächen, oder, was dasselbe ist, der Differenz des Expansivbestrebens des Kristalls in verschiedenen Richtungen, durch die Summe der Oberflächenenergien das Gleichgewicht gehalten. Wenn die Löslichkeitsdifferenz einigermassen bedeutend ist, die verschiedenen Werte von σ dagegen sehr klein sind, so muss der Fall 2 nahe erfüllt sein, d. h. die eine Fläche wird zugunsten der andern fast ganz verschwinden. Das gleiche wird eintreten, wenn zwischen den verschiedenen Werten von σ recht bedeutende Differenzen bestehen, und gleichzeitig die Löslichkeiten beträchtliche Unterschiede aufweisen. Denn

nach dem Curieschen Satz wird die Oberfläche mit dem geringsten σ sich am stärksten zu entwickeln trachten. Diese ist gleichzeitig die Fläche geringster Löslichkeit, der Effekt wird also der sein, dass diese Fläche sich besonders kräftig entwickelt, d. h. dass sie praktisch allein übrig bleibt.

Dieser Fall dürfte bei dem von Ritzel studierten Kochsalz vorliegen, denn Ritzel fand, dass aus Lösungen, in denen die Würfelfläche die geringere Löslichkeit besitzt, praktisch reine Würfel, aus solchen, bei denen die Oktaederfläche weniger löslich ist, praktisch reine Oktaeder, und nur in einem kleinen Intervall relativ geringer Löslichkeitsdifferenzen Kubooktaeder bei langsamer Züchtung entstehen. Wie weit die bei noch so langsamer Züchtung dargestellten Kristalle der tatsächlichen Gleichgewichtsform entsprechen, lässt sich natürlich nicht mit voller Bestimmtheit feststellen.

Wenn die Differenz der Löslichkeiten sehr gering, praktisch gleich Null ist, dann wird natürlich die Form des Kristalls durch das Gesetz von Curie bedingt sein. Das dürfte vermutlich überall da der Fall sein, wo wir an ein und demselben Kristall nach langsamer Züchtung verschiedene Flächen relativ gleichmässig ausgebildet finden, denn in reiner Lösung wird die Differenz der σ-Werte im allgemeinen nicht allzu verschieden sein. Sie kann aber recht erhebliche Werte annehmen, wenn wir der Lösung Stoffe zusetzen, die die Oberflächenspannung der verschiedenen Flächen verschieden stark beeinflussen, und dann werden wir eben die verzerrten Gebilde, Spiesse, Nadeln oder Tafeln erhalten, wie dies bei Farbstoffzusätzen der Fall ist.

Die oben dargelegten Betrachtungen lassen sich auch mathematisch stützen.

Zu diesem Zweck denken wir uns zunächst zwei verschieden grosse Würfel in einer gesättigten Lösung. Wir bringen die Menge dw von dem kleinern zu dem grössern Würfel, hierbei wird die Oberfläche des erstern um do_1 verringert, die des letztern um do_2 vergrössert. Die Arbeit, die hierbei geleistet wird, ist gleich $\sigma(do_1 - do_2)$. Denken wir uns den grössern Würfel unendlich gross, so wird eine Abnahme seines Gewichts um dw keine Änderung seiner Oberfläche herbeiführen, d. h. do_2 wird Null, die Arbeit also $= \sigma do_1$. Der gleiche Fall, dass nämlich $do_2 = 0$ wird, tritt auch ein, wenn wir eine gegen die übrigen Flächen isolierte Würfelfläche betrachten, wie wir vorhin gesehen haben; eine solche verhält sich also wie ein unendlich ausgedehnter Kristall. Zu der Überführung der Menge dw von einer solchen Fläche zu einem vollständigen Kristall bedarf es gleichfalls der Arbeit σdo_1. Diese Arbeit

müssen wir zurückerhalten, wenn wir isotherm die Menge dw von dem unendlich grossen zum kleinen Würfel zurückdestillieren, bzw. von der isolierten Fläche zum vollständigen Würfel. Nennen wir die Löslichkeit der isolierten Fläche C_∞, die des Würfels C, so wird die erforderliche Arbeit gegeben sein durch:

$$RT \ln \frac{C}{C_\infty} dw.$$

Es ist also:

$$\sigma do = RT \ln \frac{C}{C_\infty} dw. \tag{1}$$

Formen wir um, so erhalten wir:

$$C = C_\infty . l^{\frac{\sigma do}{RT dw}}. \tag{2}$$

Ganz analog würde sich ergeben für isolierte Oktaederfläche und vollständiges Oktaeder:

$$C' = C'_\infty . l^{\frac{\sigma' do'}{RT dw}}. \tag{3}$$

Sind beide Flächen, Oktaeder und Würfel, vertreten, und ist das System im Gleichgewicht, so muss $C = C'$ sein, also:

$$C_\infty . l^{\frac{\sigma do}{RT dw}} = C'_\infty . l^{\frac{\sigma' do'}{RT dw}}, \tag{4}$$

oder:

$$\frac{C_\infty}{C'_\infty} = l^{\frac{1}{RT}\left(\frac{\sigma' do'}{dw} - \frac{\sigma do}{dw}\right)}. \tag{5}$$

Wir ersehen aus dieser Gleichung folgendes:

1. Wenn $C_\infty = C'_\infty$ wird, so wird der Exponent $= 0$, also:

$$\frac{\sigma' do'}{dw} = \frac{\sigma do}{dw} \quad \text{oder:} \quad \sigma' do' = \sigma do,$$

das ist aber nichts anderes als der Ausdruck des Curieschen Satzes. Mit andern Worten, wäre die Löslichkeit aller Flächen gleich, so hätte der Curiesche Satz strenge Gültigkeit.

2. Wenn σ' und σ relativ klein sind, C_∞ dagegen wesentlich grösser ist als C'_∞, so muss $\frac{do'}{dw}$ wesentlich grösser sein als $\frac{do}{dw}$, dies kann aber nur der Fall sein, wenn o ausserordentlich viel grösser ist als o'. Anderseits zeigt die Formel, dass theoretisch stets sämtliche Flächen vorhanden sein müssen, denn für $o' =$ Null wird $\frac{do'}{dw} = \infty$ und gleichzeitig natürlich $o = \infty$, $\frac{do}{dw} = 0$, der Exponent würde ∞ werden, praktisch

aber wird der Punkt, wo eine der Flächen nahezu Null wird, bereits erreicht sein, wenn $\frac{C_\infty}{C_\infty}$ wenig höher als 1 ist.

3. Ist σ' wesentlich kleiner als σ, und ist der Unterschied in den Löslichkeiten bedeutend, also C'_∞ wesentlich kleiner als C_∞ (denn einem grössern σ' muss ja stets das grössere C' entsprechen), so muss damit die Formel ihre Gültigkeit behält, $\frac{do'}{dw}$ sehr gross, $\frac{do}{dw}$ sehr klein, also o' sehr klein, o sehr gross werden.

Wir gelangen also auf Grund der Formel zu genau den gleichen Resultaten, zu denen uns die direkte Überlegung geführt hatte.

Nochmals besonders hervorgehoben soll die Tatsache werden, dass die in verschiedenen Richtungen verschiedenen Expansivkräfte, die in der verschiedenen Löslichkeit der Einzelflächen zum Ausdruck gelangen, am vollständigen Kristall auskompensiert sind, sich also durch das Innere des Kristalls ausgleichen. Diese Tatsache muss auch in den andern Eigenschaften des Kristalls zum Ausdruck gelangen, namentlich wohl in den Elastizitätsverhältnissen.

Jetzt, wo durch unsere Arbeiten die Wege geebnet sind, um einerseits Löslichkeitsdifferenzen von Einzelflächen quantitativ zu bestimmen, anderseits die Einflüsse der Oberflächenspannung nach Belieben zu variieren, scheinen die Vorbedingungen geschaffen zu sein, um hier nach quantitativen Zusammenhängen zu suchen. Wir beabsichtigen, uns, sobald die Möglichkeit sich bietet, dieser Aufgabe zu unterziehen, und bitten daher die Fachgenossen, uns nach Möglichkeit dieses Gebiet reserviert zu halten.

Jena, den 18. November 1910.

Einige Anwendungen des Elektronenbegriffs der positiven und negativen Wertigkeit.

III. Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Naphtalins[1].

Von

Harry Shipley Fry[2].

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 11.)

Der elektronische Begriff der positiven und negativen Wertigkeit, wie er früher entwickelt und auf die Konstitution des Benzols angewendet worden ist[3], wird hiermit auf die das Naphtalin aufbauenden Atome ausgedehnt.

Ein vollständiges Schema der verschiedenen elektronischen Formeln (Elektromeren) des Benzols zeigt, wenn es dynamisch betrachtet wird, mehrere Systeme phasotropischer Gleichgewichte, die Übergänge von „diplexen" zu „kontraplexen" Doppelbindungen und umgekehrt umfassten. Es wurde angenommen, dass das Auftreten dieser kontraplex-diplexen Übergänge sowohl die strukturelle als auch die elektronische Erklärung der Absorptionsspektra und umgekehrt der Farbe ausmache.

In der Tat wurde gezeigt, dass die Schwingungsfrequenzen jeder der sieben Banden im Ultraviolettabsorptionsspektrum des Benzols Funktionen der Zahlen der spezifisch angegebenen kontraplex-diplexen

---

[1] Den vorhergehenden Abhandlungen (I und II) über die „Konstitution des Benzols vom Standpunkt des korpuskular-atomistischen Begriffs der positiven und negativen Wertigkeit" wurde von den führenden amerikanischen Zeitschriften die Veröffentlichung verweigert. In Wirklichkeit ist jede der Abhandlungen vor der Sektion Cincinnati der American Chemical Society verlesen worden an den folgen- Tagen: 1. Eine Interpretation der Regel von Crum Brown und Gibson, 15. Jan. 1908; 2. Dynamische Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Benzols, 19. Oktober 1909; 3. Die vorliegende Abhandlung 18. Januar 1911.

[2] Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 385 u. 398 (1911).

Übergänge sind, welche in dem vollständigen System dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren des Benzols vorkommen[1]).

Wenn Benzolkerne (zentrische Formeln) aus den fünf möglichen elektronischen Typen von Kohlenstoffatomen, nämlich:

Fig. 1.

zusammengesetzt sind, so dass jeder Kern drei Paare der kombinierten Typen I und V, II und IV, und III und III, symmetrisch angeordnet, umfasst, so sind nur sechs zentrische elektronische Formeln möglich. Diese sind in den frühern Abhandlungen erörtert worden. Wenn diese Methode zum Aufbau elektronischer Formeln auf die das Naphtalinmolekül zusammensetzenden Atome ausgedehnt wird, so sind zwei und nur zwei vollkommen symmetrische zentrische Elektromere möglich, nämlich *A* und *B*:

Fig. 2.

A besteht aus Kohlenstoffatomen der Typen I und V, *B* aus Kohlenstoffatomen der Typen II, III und IV, symmetrisch angeordnet. Die Wasserstoffatome in den Stellungen 1, 3, 6 und 8 betätigen sich negativ, diejenigen in den Stellungen 2, 4, 5 und 7 hingegen positiv.

Ein vollständiges Schema der verschiedenen Systeme dynamischer Gleichgewichte der Elektromeren des Naphtalins ist auf S. 593 wiedergegeben. Jede elektronische Formel ist als die ebene Projektion einer Raumformel zu betrachten. Das zentrische *A* ist die Zwischenphase zwischen den drei möglichen phasotropischen Elektromeren *A'*, *A''* und *A'''*. Mittels der „zentrischen Umlagerung" kann das aus Kohlenstoffatomen der Typen I und V zusammengesetzte *A* in das aus Kohlenstoffatomen der Typen II, III und IV zusammengesetzte *B* umgewandelt werden. *B* wiederum verhält sich als Zwischenphase zwischen den phasotropischen Elektromeren *B'*, *B''* und *B'''*. Dieses Schema zeigt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 398 (1911).

sechs primäre und neun sekundäre Systeme phasotropischer Gleichgewichte. Zwei der primären und die neun sekundären Systeme ent-

Fig. 3.

halten kontraplex-diplexe Übergänge, von denen angenommen wird, dass sie sowohl die strukturelle als auch die elektronische Erklärung des Ultraviolettabsorptionsspektrums des Naphtalins ausmachen.

Bevor wir die verschiedenen Systeme kontraplex-diplexer Übergänge tabellieren (siehe S. 596) und erörtern, wird es notwendig sein, die Beziehung zwischen dem Absorptionsspektrum des Naphtalins und seiner chemischen Konstitution, wie sie von Baly und Tuck[1]) angenommen wurde, nochmals zu betrachten.

Baly und Tuck geben an, dass „drei Absorptionsbanden vorhanden sind, nämlich zwei enge bei $1/\lambda = 3125$, bzw. 3220, und eine Bande

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 1902 (1908).

mit ihrem Kopf bei ungefähr $1/\lambda = 3700$". Bei dem Versuch, die Lage dieser Banden mit der Konstitution des Naphtalins in Beziehung zu setzen, behaupten Baly und Tuck, dass „wegen der Leichtigkeit, mit der Naphtalin in heisser alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium zu der Dihydroverbindung (I) reduziert wird, und wegen der weitern Reduktion zu der Tetrahydroverbindung (II) durch Einwirkung

Fig. 4.

von Natrium auf eine heisse Lösung in Amylalkohol, welche Tetrahydroverbindung das Endprodukt der Reduktion ist[1]), besteht wenig Zweifel, dass einer der Ringe von wirklichem Benzolcharakter ist, und dass der andere zwei Äthylendoppelbindungen enthält, die nach dem Thieleschen Gesetz ihre Höchstwirkung an den beiden Extremen geben, d. h. in den Stellungen 1 und 4. Baly und Tuck schliessen dann, dass „daher das Naphtalin aus zwei Ringen zu bestehen scheint, von denen der eine wirklich benzolischer Natur ist, und von denen der andere zwei konjugierte Doppelbindungen enthält. Es besteht kein Grund, daran festzuhalten, dass den beiden Ringen dauernd eine der beiden obigen Eigenschaften zukommt. In Wirklichkeit scheint es, dass der Wechsel dieser Eigenschaften zwischen den Ringen vollkommen möglich ist, und zweifellos findet er fortwährend statt".

Bei der Suche nach dem Ursprung der drei Absorptionsbanden im Naphtalinspektrum bestehen Baly und Tuck darauf, dass die breite Absorptionsbande mit dem Kopf bei $1|\lambda = 3700$ von den benzolischen Bewegungen des Naphtalinmoleküls herrühre, und sie schreiben diese Bande derjenigen Hälfte des Moleküls zu, welche benzolischen Charakters ist. Anderseits behaupten sie, dass die beiden schmalen Banden bei $1/\lambda = 3125$ und 3220, welche dem roten Ende des Spektrums näher liegen als irgend eine der Benzolbanden, von der Isorropesis zwischen der Benzoltautomerie des Rings und den äthylenischen Doppelbindungen der andern Hälfte des Moleküls herrühren müssen. Daher wird Naphtalin durch die Formel dargestellt:

Fig. 5.

[1]) Bamberger und Lodter, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 3075 (1887); Bamberger und Kitschelt, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1561 (1890).

wo die Isorropesis zwischen den Atomen 2 und 3 mit dem Benzolsystem durch die gestrichelten Linien angedeutet wird.

Die angeführten Annahmen von Baly und Tuck unterliegen den folgenden drei Einwänden:

1. Da allgemein zugestanden wird, dass das Naphtalinmolekül symmetrisch gebaut ist und sich strukturell einer der folgenden drei symmetrischen Typen anpasst:

Fig. 6.

so folgt, dass alle Schwingungssysteme des Naphtalinmoleküls ebenfalls symmetrisch sein und nur symmetrische Konfigurationen enthalten sollten.

2. Die Tatsache, dass gewisse Naphtalinderivate (wie das schon vorher erwähnte Dihydro- und Tetrahydronaphtalin) aus zwei Ringen zu bestehen scheinen, von denen der eine wirklich Benzolnatur besitzt, während der andere zwei konjugierte Doppelbindungen enthält, kann nicht als Beweis dafür gelten, dass das Naphtalin selbst aus zwei Arten von Ringen besteht. Baly und Tuck geben diesen Einwand zum Teil zu in Gestalt ihrer Aussage, dass „kein Grund dafür besteht, daran festzuhalten, dass den beiden Ringen (des Naphtalins) dauernd einer der beiden obigen Eigenschaften zukommt. In der Tat scheint es, dass der Wechsel dieser Eigenschaften zwischen den Ringen durchaus möglich ist, und dass er zweifellos fortwährend stattfindet“. Dieses Zugeständnis ist unvereinbar mit ihrer Grundannahme, dass ein Ring des Naphtalinmoleküls Benzolcharakter hat, und dass seine Schwingungen die Bande $1/\lambda = 3700$ hervorbringen, während anderseits der Äthylenring die Isorropesis zwischen den Atomen 2 und 3 mit dem Benzolsystem gestatten, wodurch die Banden $1/\lambda = 3125$ und 3220 erklärt werden.

3. Die Hypothesen von Baly und andern vermögen nicht die Existenz irgendwelcher quantitativer Beziehungen zwischen den tatsächlichen Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden und den vorgeschlagenen dynamischen Formeln anzuzeigen.

In den vorgeschlagenen elektronischen Formeln für das Naphtalin und in den Systemen dynamischer Gleichgewichte der verschiedenen Elektromeren besteht vollkommene Symmetrie sowohl in der Struktur der Elektromeren als auch in den Übergängen, die sie durchmachen. Überdies ist es möglich, zu zeigen, dass eine quantitative Beziehung, in der Gestalt einer linearen Funktion, zwischen den tatsächlichen Schwingungs-

frequenzen der Absorptionsbanden des Naphtalins und der Zahlen der kontraplex-diplexen Übergänge, die in Systemen dynamischer Gleichgewichte seiner verschiedenen Elektromeren spezifisch angegeben werden können, besteht.

Wenden wir uns jetzt dem vollständigen Schema der Gleichgewichte zu (S. 593), so beobachtet man, dass nur eine zentrische Umlagerung auftritt, nämlich $A \rightleftharpoons B$. Die phasotropischen Elektromeren A', A'' und A''' sind alle von dem zentrischen Elektromeren A abgeleitet, und jedes enthält fünf „diplexe“ Doppelbindungen. Sie können daher in denjenigen Gleichgewichtssystemen, in welchen sie vorkommen, als miteinander äquivalent betrachtet werden. Anderseits sind B', B'' und B''', die alle vom zentrischen Elektromeren B abgeleitet sind, nicht einander äquivalent, da B' und B'' je fünf „kontraplexe“ Doppelbindungen enthalten, während B''' vier „kontraplexe“ und eine „diplexe“ Doppelbindung enthält. B' und B'' können daher als miteinander äquivalent angesehen werden, während B''' eine Klasse für sich bildet. Demnach bestehen drei Gruppen phasotropischer Elektromere, nämlich:

$A' =\!\circ\!= A'' =\!\circ\!= A'''$, mit je fünf „diplexen“ Doppelbindungen,
$B' =\!\circ\!= B''$, mit je fünf „kontraplexen“ Doppelbindungen,
B''', mit einer „diplexen“ und vier „kontraplexen“ Doppelbindungen.

Die primären und sekundären Systeme phasotropischer Gleichgewichte sind in den folgenden Tabellen angegeben. Diejenigen Gleichgewichte, die kontraplex-diplexe“ Übergänge umfassen, sind mit einem Sternchen bezeichnet und sollten in Verbindung mit dem vollständigen Schema der Gleichgewichte auf S. 593 betrachtet werden.

Primäre Systeme.		Sekundäre Systeme.
	$A' - A - A''$	I	$A' - A - B - B'''$ *
	$A' - A - A'''$	I	$A'' - A - B - B'''$ *
	$A'' - A - A'''$	I	$A''' - A - B - B'''$ *
α	$B' - B - B''$	II	$A' - A - B - B'$ *
α	$B' - B - B'''$ *	II	$A'' - A - B - B'$ *
α	$B'' - B - B'''$ *	II	$A''' - A - B - B'$ *
		II	$A' - A - B - B''$ *
		II	$A'' - A - B - B''$ *
		II	$A''' - A - B - B''$ *

Nur zwei von den primären Systemen (Gruppe α) enthalten kontraplex-diplexe Übergänge. Die neun sekundären Systeme sind ihrer Natur nach in zwei Gruppen geteilt. Gruppe I zeigt drei Übergänge, von denen jeder B''' in dynamischem Gleichgewicht mit A', bzw. A'' und A''' umfasst. Gruppe II zeigt sechs Übergänge, die B' und B'' in dyna-

mischem Gleichgewicht mit A', bzw. A'' und A''' umfasst. Daher die folgende Zusammenstellung:

Gruppe α	2 kontraplex-diplexe Übergänge
Gruppe I	3 kontraplex-diplexe Übergänge
Gruppe II	6 kontraplex-diplexe Übergänge

Das Inbeziehungsetzen der Zahlen dieser Übergänge mit den Schwingungsfrequenzen jeder der Banden im Ultraviolettspektrum des Naphtalins ist jetzt zu entwickeln. Die Schwingungsfrequenzen der Köpfe jeder dieser Banden, wie sie von Baly und Tuck bestimmt worden sind, sind die folgenden.

Bande Eins	$1/\lambda = 3125$
Bande Zwei	$1/\lambda = 3220$
Bande Drei	$1/\lambda = 3700$

Nun involviert jeder der beiden Übergänge der Gruppe α und jeder der drei Übergänge der Gruppe I (das sind fünf Übergänge) das Elektromere B''', das von jedem der andern phasotropischen Elektromeren des Naphtalins verschieden ist. Von diesen fünf Übergängen kann angenommen werden, dass sie die Hervorbringung einer der Absorptionsbanden bewirken, vermutlich der Bande Eins mit der niedrigsten Schwingungsfrequenz 3125. Mit andern Worten, die Schwingung dieser fünf kontraplex-diplexen Übergänge werden als synchron mit Lichtwellen von der Frequenz 3125 angenommen. Anderseits bleiben die sechs kontraplex-diplexen Übergänge von Gruppe II, die das Elektromere B''' nicht einschliessen. Daher können die Schwingungen dieser sechs kontraplex-diplexen Übergänge synchron mit Lichtstrahlen von der Frequenz 3220 sein, das ist die Bande Zwei. Mit andern Worten, es ist angenommen worden, dass die Schwingungsfrequenzen 3125 und 3220 Funktionen der ganzen Zahlen 5, bzw. 6 seien. Die jetzt der Lösung harrende Aufgabe ist die Bestimmung jener ganzen Zahl, die eine Funktion der Schwingungsfrequenz 3700 der übrig bleibenden Bande Drei ist. Wie ist diese Zahl abzuleiten?

In der frühern Abhandlung über die dynamischen Formeln und das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Benzols ist gezeigt worden, dass die Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen der sieben Banden und den Zahlen der an ihrer Hervorbringung beteiligten kontraplex-diplexen Übergänge durch die lineare Gleichung ($y = 21{\cdot}60628\,x + 3769{\cdot}296$) ausgedrückt werden konnte. Hierin bedeutet y die Schwingungsfrequenz einer gegebenen Bande und x die Zahl der kontraplexdiplexen Übergänge, denen sie ihren Ursprung verdankt. In

Fig. 7 stellt die gestrichelte Linie diese Beziehung graphisch für das Benzol dar.

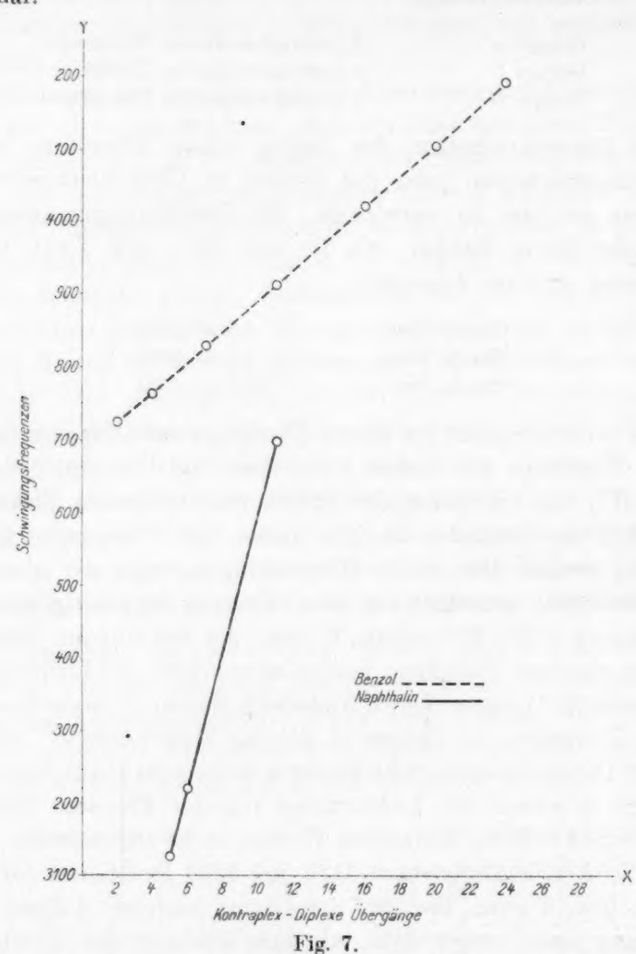


Fig. 7.

Falls dies nun eine allgemeine Beziehung ist, so sollte es durch Anwendung des rechtwinkligen Koordinatensystems möglich sein, die Zahl der an der Erzeugung der Bande III, Schwingungsfrequenz 3700, des Naphtalinspektrums beteiligten kontraplex-diplexen Übergänge zu bestimmen. In Fig. 7 sind die Frequenzen auf der y-Achse, die Zahl der kontraplex-diplexen Übergänge anf der x-Achse angegeben. Fünf Übergänge sind als Ursprung der Bande Eins mit der Frequenz 3125, sechs Übergänge als Ursprung von Bande Zwei, Frequenz 3220, angenommen worden. Wenn nun die gerade Linie durch die Punkte (3125, 5) und (3220, 6) gezogen wird, so schneidet ihre Verlängerung die Senkrechte

von der Frequenz 3700 aus in einem Punkte, dem auf der x-Achse ein Punkt entspricht, welchem die ganze Zahl elf zukommt. Mit andern Worten, es bewirken elf kontraplex-diplexe Übergänge die Erzeugung der Bande Drei, Frequenz 3700. Des weitern ist bemerkenswert, dass die so abgeleitete Zahl elf, gleich der Summe von 5 und 6 ist. In Ausdrücken der hier vorgeschlagenen Hypothese gestattet dieses numerische Ergebnis nur eine Schlussfolgerung, nämlich, dass die fünf Übergänge, die den Ursprung von Bande Eins bilden, und die sechs Übergänge, die den Ursprung von Bande Zwei bilden, alle zusammen als Ursprung der breiten Bande Drei wirken müssen. Mit andern Worten, die Schwingungen der gesamten elf kontraplex-diplexen Übergänge sind synchron mit Lichtwellen von der Schwingungsfrequenz 3700.

Das Schema, das jede der Absorptionsbanden des Naphtalins mit ihrer möglichen Quelle in Beziehung setzt, stellt sich in Tabellenform folgendermassen dar: (Die Nomenklatur ist die gleiche wie die in der Abhandlung über das Ultraviolettabsorptionsspektrum des Benzols benutzte).

Bande	Ursprung	Zahl der beteiligten Übergänge
3125	$\alpha_2 + I_3$	5
3220	II_6	6
3700	$\alpha_2 + I_3 + II_6$	11

Die Gleichung für die gerade Linie, die die ganzen Zahlen 5, 6 und 11 mit den entsprechenden Frequenzen 3125, 3220 und 3700 verbindet, nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, lautet ($y = 95{\cdot}8871\,x + 2645\cdot1613$).

In der folgenden Tabelle enthält Kolonne A die theoretisch bestimmten durch (x) dargestellten ganzen Zahlen, Kolonne B die experimentell ermittelten, durch (y) dargestellten Schwingungsfrequenzen, Kolonne C die nach der Gleichung $y = 95{\cdot}8871\,x + 2645\cdot1613$ berechneten Frequenzen.

A	B	C	D
5	3125	3124 · 5968	+ 0·4032
6	3220	3220 · 4839	— 0·4839
11	3700	3699 · 9194	+ 0·0806

Man beachte, dass die in Kolonne D angegebenen Abweichungen der berechneten von den tatsächlichen Schwingungsfrequenzen in jedem Falle kleiner sind als eine Einheit, eine unendlich viel kleinere Grösse als irgend eine der von den möglichen Fehlern der experimentellen Beobachtung herrührenden Abweichungen. Diese Resultate stützen die

Annahme, dass die Schwingungsfrequenzen der Absorptionsbanden einer gegebenen Verbindung Funktionen der Zahl der an den Systemen dynamischer Gleichgewichte ihrer Elektromeren beteiligten kontraplex-diplexen Übergänge sind. Überdies ist diese Beziehung sowohl für das Benzol als auch für das Naphtalin mathematisch durch Gleichungen ausgedrückt worden, die gerade Linien darstellen.

Die so entwickelte Hypothese wird jetzt auf die elektronischen Formeln und die Absorptionsspektren des Anthrazens in festem Zustand wie auch in Lösung, und auch auf Fluoreszenzspektren ausgedehnt, mit dem gleichmässigen Resultat, dass die Schwingungsfrequenzen der Banden Funktionen der Zahlen der an den Systemen dynamischer Gleichgewichte der verschiedenen Elektromeren beteiligten kontraplex-diplexen Übergänge sind.

Die Tragweite dieser Beziehung für die Frage nach der Farbe und der Konstitution ist sofort ersichtlich, da eine farbige Substanz eine solche ist, die innerhalb der gewöhnlichen Grenzen der Sichtbarkeit eine starke Absorption ausübt. Daher sollte die vorgeschlagene Hypothese, die die Absorption und die Konstitution mathematisch verbindet, auch zur Erklärung von Farbe und Konstitution beitragen. Die Erörterung dieses Gegenstandes und die weitere Ausdehnung der vorgebrachten Hypothese ist einer spätern Abhandlung vorbehalten.

Zum Schlusse gebührt wiederum mein Dank Professor Lauder W. Jones, University of Cincinnati, für das Interesse, das er an der vorliegenden Arbeit genommen hat, und auch Herrn Carl F. Farnau, Cornell University, für viele Berechnungen, die die Methode der kleinsten Quadrate erforderte.

Department of Chemistry,
University of Cincinnati.

Kinetische Untersuchung der Einwirkung elementaren Wasserstoffs auf Kaliumpermanganatlösungen (Autoreduktion).

Von

Gerhard Just und Yrjö Kauko.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 2. 11.)

In einer frühern Arbeit wurde ein typischer Fall[1]) der sogenannten Autoxydation, nämlich die Einwirkung elementaren Sauerstoffs auf Ferrobicarbonatlösungen nach den Methoden der Geschwindigkeitsmessung untersucht. Es ergab sich dabei mit Schärfe, dass 1 Mol Sauerstoff mit 1 Mol des oxydablen Gebildes in Reaktion trat. In der vorliegenden Arbeit wird die Einwirkung des elementaren Wasserstoffs auf ein reduzierbares gelöstes System, die man sinngemäss wegen des Verhältnisses zur Autoxydation als einen Fall der Autoreduktion bezeichnen kann, aufgeklärt. Es wird dargetan, dass auch hier 1 Mol Wasserstoff mit 1 Mol des andern Reaktionsteilnehmers sich umsetzt.

Der Vorgang der Autoxydation hat die grosse Wichtigkeit im Haushalt der Natur vor der Autoreduktion voraus, die sich nur im Laboratoriumsversuch verwirklicht. Ferner bildet die Autoxydation einen präparativ wichtigen Zugang zu zahlreichen interessanten Stoffen (Peroxyden), deren Kenntnis wir vorzugsweise den Arbeiten Englers und seiner Mitarbeiter verdanken. Irgend ein ähnlicher präparativer Erfolg auf dem Gebiete der Autoreduktion liegt noch nicht vor, so dass wir nicht einmal in der Lage sind, nachzuweisen, dass das Zusammenwirken von 1 Mol Wasserstoff mit 1 Mol des zu reduzierenden Stoffs, welches die kinetische Untersuchung in unserm Falle lehrt, und damit wohl für andere Fälle glaubhaft macht, in derselben Weise unter Bildung einer Additionsverbindung als erster Reaktionsphase geschieht, wie es bei der Einwirkung des Sauerstoffs auf oxydable Gebilde der Fall ist. Aber

---

[1]) G. Just, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 385 (1908).

dieser Verschiedenheiten ungeachtet ist offenbar hinsichtlich des Mechanismus der Reaktion eine grundsätzliche Übereinstimmung vorhanden. Die Klarheit des kinetischen Resultats beruhte in dem Falle der frühern Untersuchung darauf, dass in dem gewählten System die erste Reaktionsstufe gegenüber den spätern Stufen des Vorgangs durch eine verhältnismässig grosse Langsamkeit ausgezeichnet war. Der Umstand, dass Fälle dieser Art unter den Autoreduktionen wie unter den Autoxydationen nicht eben häufig auftreten, dürfte die Ursache sein, dass eine erfolgreiche kinetische Untersuchung der Autoreduktion uns in der Literatur nicht begegnet ist.

Der von uns untersuchte Fall der Einwirkung des Wasserstoffs auf Kaliumpermanganatlösung hat viel Verwandtschaft mit der Einwirkung anderer oxydabler Gase auf dieselbe reduzierbare Flüssigkeit. Bei der folgenden Zusammenstellung der vorliegenden Angaben in der Literatur wollen wir uns indessen im wesentlichen auf die Arbeiten beschränken, in denen es sich um die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs auf Kaliumpermanganat handelt.

Die ersten genauern Angaben finden wir bei Jones[1]), der gelegentlich einer Untersuchung über Antimonwasserstoff[1]), die Einwirkung dieses Gases auf Permanganatlösung beobachtete, und dann in einer weitern Abhandlung[2]) die Oxydation von Wasserstoff, von Ammoniak, sowie von Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff durch Permanganat verfolgte. Er leitete die gereinigten Gase in verdünnte Permanganatlösungen bis zu deren Entfärbung und analysierte die dabei entstehenden Ausscheidungen von Manganoxyden. Die Einwirkung des Wasserstoffs zeigte sich dabei abhängig von der Reaktion der Permanganatlösung. Ging Jones von neutralen Lösungen aus, so entstand in denselben ein zuerst äusserst feiner, sich nur langsam absetzender brauner Niederschlag, dessen Analyse der Zusammensetzung von hydratisiertem Mn_2O_3 entsprach. Die Lösung wurde während der Reaktion langsam alkalisch. Die verhältnismässig geringe Geschwindigkeit der Reaktion steigerte sich bei Temperaturerhöhung und mit Vergrösserung der Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit. Bei Verwendung schwach schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösungen war der schneller als in neutraler Lösung entstehende Niederschlag deutlich dunkler gefärbt und bestand auch hier aus dem hydratisierten Sesquioxyd. Wurden hingegen die Lösungen durch Ätznatron alkalisch gemacht, so schien die Reaktion deutlich langsamer zu verlaufen als in neutraler oder saurer

[1]) Journ. Chem. Soc. **29**, 641 (1876).
[2]) Transact. Chem. Soc. **33**, 95 (1878).

Lösung. Dabei nahm die Lösung durch Manganatbildung zuerst eine grüne Farbe an, die erst nach längerm Einwirken des Gases verschwand. Der hellbraune Niederschlag entsprach auch hier der Zusammensetzung von $Mn_2O_3 + H_2O$. Für die Reaktion in neutralen Lösungen stellte Jones die Formel auf:

$$2KMnO_4 + 8H = Mn_2O_3 + 2KOH + 3H_2O.$$

Wanklyn und Cooper[1]) untersuchten in einer ersten Abhandlung die Einwirkung stark alkalischer Kaliumpermanganatlösungen auf Stickoxyd, Stickoxydul, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Bei letzterm beschränkten sie sich auf die Beobachtung, dass in einer Röhre, welche 64 ccm Wasserstoff über alkalischer Kaliumpermanganatlösung enthielt, nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade 34 ccm des Gases absorbiert worden waren. Versuche mit Stickstoff und Kaliumpermanganatlösung liessen keine Absorption dieses Gases erkennen.

In einer spätern Abhandlung derselben Verfasser[2]), welche das Verhalten des Wasserstoffs gegen eine Reihe von Oxydationsmitteln zum Ziele hat, finden wir zum ersten Male Ansätze zur Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion zwischen Wasserstoff und Kaliumpermanganatlösung. Es wurden in einer Hempelschen Bürette neutrale und alkalische Permanganatlösungen verschiedener Konzentration mit Luft—Wasserstoffmischungen zusammengebracht und die Verminderung des Gasvolumens verfolgt. Die anfänglich verhältnismässig rasche Absorption wurde allmählich langsamer, was die Verfasser auf die Abnahme des Wasserstoffpartialdrucks im Gasraume zurückführen. Um irgend weitgehende Schlüsse über den zeitlichen Verlauf der Reaktion zu ziehen, sind die mitgeteilten Versuche zu wenig zahlreich, und die Versuchsbedingungen zu unbestimmt.

Einen Fortschritt in der Aufklärung der in Frage stehenden Reaktion bedeutet die Untersuchung von Victor Meyer und M. v. Recklinghausen[3]). Hatten Wanklyn und Cooper nur rein qualitativ eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachten können, als sie an Stelle neutraler oder alkalischer saure Permanganatlösungen verwendeten, so erkannten Victor Meyer und M. v. Recklinghausen, dass auch die Art der Reaktion in saurer Lösung eine vollständig andere sein müsse, indem hier der Verbrauch des zu oxydierenden Gases (H_2, CO) mit der Entwicklung gasförmigen Sauerstoffs Hand in Hand

[1]) Phil. Mag. [5] **6**, 288 (1878).
[2]) Phil. Mag. [5] **30**, 431 (1890).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2549 (1896).

ging. Wir wollen deshalb die Meyerschen Versuche in neutraler und saurer Lösung getrennt betrachten.

Einseitig offene Glasröhren, welche zum Teil mit reinem Wasserstoff, zum Teil mit neutraler Permanganatlösung gefüllt waren, wurden in Schalen, welche die gleiche Lösung enthielten, umgestülpt; man beobachtete dann, dass das Gas allmählich verschwand. Noch schneller ging die Reaktion vor sich bei den Schüttelversuchen, bei denen neutrale Lösung und Wasserstoff in zugeschmolzenen Glasgefässen auf der Schüttelmaschine regelmässig geschüttelt wurden. Die anfangs beabsichtigte quantitative Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde verschoben, um zuerst die Verhältnisse in saurer Lösung aufzuklären.

Bei den Versuchen in saurer Lösung galt es, in erster Linie die folgende Frage zu entscheiden; es war schon lange bekannt, dass saure Permanganatlösungen beim Stehen an der Luft sich freiwillig unter Bildung von Manganoxyden und Entwicklung von Sauerstoff zersetzten. Die bei der Wasserstoffeinwirkung beobachtete Sauerstoffentwicklung konnte also wohl daher rühren, dass auch in saurer Lösung die Reaktion mit dem Wasserstoff in gleicher Weise wie in neutraler oder alkalischer Lösung sich abspielt, und dass die Selbstzersetzung unter Sauerstoffentwicklung als unabhängige Reaktion nebenher läuft.

Dass dies indes nicht der Fall ist, konnten Victor Meyer und M. v. Recklinghausen durch eine Reihe von Versuchen nachweisen. Die sauren Lösungen wurden zusammen mit Wasserstoff, mit Kohlenoxyd, mit Kohlensäure oder mit Luft in verschlossenen Gefässen mehrere Stunden lang geschüttelt; dann wurde die Menge des gebildeten Sauerstoffs bestimmt. Diese war nun bei Anwendung von Wasserstoff oder Kohlenoxyd stets bedeutend grösser als bei den andern Gasen; der Unterschied zwischen diesen beiden war ein geringer. Es muss also jedenfalls auch die Reaktion zwischen dem Wasserstoff oder dem Kohlenoxyd und der sauren Lösung entweder selbst unabhängig von der Selbstzersetzung eine Quelle der Sauerstoffentwicklung sein, oder aber die Selbstzersetzung in irgend einer Weise beschleunigend beeinflussen. Eine tiefer gehende Klärung des Wesens der Reaktion in saurer Lösung wurde durch die zahlreichen Versuche nicht erreicht. Abgesehen von grossen Unregelmässigkeiten konnte man vor allem die Beobachtung, dass die Reaktion mit Wasserstoff trotz überschüssiger Kaliumpermanganatlösung stehen zu bleiben scheint, bevor der Wasserstoff völlig verbraucht ist, nicht aufklären.

Bei einer Diskussion der soeben besprochenen Untersuchung wurde

von van 't Hoff für die Permanganatreduktion durch Wasserstoff in saurer Lösung die Formel:

$$2MnO_4H + H_2 = 2H_2O + 2MnO_2 + O_2$$

vorgeschlagen. Victor Meyer schliesst sich dieser Auffassung in einer Nachschrift nicht an und wendet sich gegen die Vorstellung, dass überhaupt bei Oxydation durch Permanganat ein Teil des von letzterm abgegebenen Sauerstoffs als Gas frei auftreten könne. Er beruft sich dabei auf Versuchsergebnisse, die aus den in den Hauptabhandlungen mitgeteilten Daten nicht unmittelbar ersichtlich sind, und schreibt die dort tatsächlich beobachtete Sauerstoffentwicklung den durch das Durchschütteln der sauren Permanganatlösungen mit dem Wasserstoff, bzw. Kohlenoxyd geschaffenen besondern Versuchsbedingungen zu.

Von Engler und Wild[1]) wurde angedeutet, dass die von Victor Meyer und v. Recklinghausen beobachtete Sauerstoffentwicklung beim Absorbieren des Wasserstoffs, bzw. Kohlenoxyds durch Permanganatlösung auf primäre Bildung von Wasserstoffperoxyd, bzw. Carbonylsuperoxyd $\left(OC\langle{}^{O}_{O}\right)$ beruhen könne.

Eine Reihe weiterer Arbeiten beschäftigen sich mit den gleichen Fragen.

Morse, Hopkins und Walker[2]) fanden, dass Übermangansäure oder die Lösungen ihrer Salze durch zugesetzten Braunstein reduziert werden unter Entwicklung von drei Fünfteln des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs. Auf dieser Wirkung beruht die Selbstzersetzung solcher Lösungen; werden dieselben sorgfältig filtriert, so zeigen sie im Dunkeln und im Tageslicht grosse Beständigkeit und zerfallen erst bei Bestrahlung mit Sonnenlicht.

Diese Wirkung des Braunsteins wurde dann von Morse[3]) zur Erklärung der Versuche von Victor Meyer und M. v. Recklinghausen herangezogen; bevor indes diese Arbeit erschien, sprachen sich H. Hirtz und Victor Meyer[4]) dahin aus, dass eine derartige Erklärungsweise mit ihren frühern sowohl wie mit erneut angestellten Versuchen nicht in Einklang zu bringen sei. Erneute Untersuchungen von Morse und Reese[5]) stehen teilweise mit den Victor Meyerschen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1669 (1897).
[2]) Am. Chem. Journ. **18**, 401 (1896).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 48 (1897).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2828 (1896).
[5]) Am. Chem. Journ. **20**, 521 (1898).

Versuchen[1]) in Widerspruch und suchen die gesteigerte Sauerstoffentwicklung bei der Absorption von Wasserstoff oder Kohlenoxyd in angesäuerter Permanganatlösung durch die Einwirkung des entstehenden Braunsteins auf das im Überschuss vorhandene Permanganat zu erklären; den Grund für diese letztere Einwirkung aber vermuten sie in der Tendenz der zuerst entstehenden einfachen Mangandioxydmoleküle, unter Reaktion mit freier Übermangansäure in Komplexmoleküle überzugehen. Weitere Versuche zur Stütze dieser Annahme findet man dann bei Morse und Byers[2]). Versuche von Olsen[3]) befassen sich mit der schon von Morse und Byers erkannten Tatsache, dass der Verlauf der Reaktion zwischen saurer Permanganatlösung und Braunstein ein verschiedener ist, je nachdem man mit Salpetersäure oder mit Schwefelsäure ansäuert. Bemerkt sei, dass eine Verbindung mit Braunstein und Übermangansäure dabei eine Rolle spielen soll.

Überblickt man die im voranstehenden zusammengestellten Arbeiten über die Einwirkung von Permanganatlösungen auf oxydable Gase, so fällt in erster Linie auf, dass die Verhältnisse einfach zu liegen scheinen bei stark alkalischen oder neutralen Lösungen, dass aber beim Übergang zu den angesäuerten Lösungen eine Reihe komplizierender Faktoren in Wirksamkeit tritt, so dass wir trotz der zahlreichen Untersuchungen über das Wesen der in saurer Lösung sich abspielenden Reaktion keineswegs orientiert sind. Es liegt dies daran, dass hier wenigstens zwei verschiedene Reaktionen, die Einwirkung des Permanganats auf das oxydable Gas und die Selbstzersetzung des erstern, die in Gegenwart von Säure merkliche Beträge annimmt, entweder unabhängig nebeneinander herlaufen oder, was das wahrscheinlichste ist, sich gegenseitig beeinflussen. Dazu kommt dann noch, dass das erst im Laufe der Reaktion entstehende Mangansuperoxyd möglicherweise den Gang beider Reaktionen, sicherlich aber den der zweiten, die Selbstzersetzung erheblich beeinflusst. Dadurch erklären sich die grossen Unregelmässigkeiten zwischen den einzelnen Versuchsreihen und die bedeutenden Abweichungen der verschiedenen Forscher. In dieser Sachlage ist der Grund zu suchen, dass Victor Meyer und E. Saam[4]), als sie sich das Ziel setzten, durch genauere Beobachtung der Geschwindigkeitsverhältnisse der in Frage stehenden Reaktion das Gebiet weiter aufzuklären, sich ausschliesslich mit den neutralen Lösungen beschäftigten.

[1]) Loc. cit.

[2]) Am. Chem. Journ. **23**, 313 (1900).

[3]) Am. Chem. Journ. **29**, 242 (1903).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1933 (1897).

Bei dieser Arbeit wurde die folgende Versuchsmethode zur Anwendung gebracht. In ein starkwandiges, mit einer Teilung versehenes Reagensrohr wurde sorgfältig ausgekochte Permanganatlösung eingebracht, der Gasraum wurde mit dem reinen zur Reaktion bestimmten Gas gefüllt und das mit Gummistopfen verschlossene Rohr auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurde das Rohr von der Maschine abgenommen, unter Permanganatlösung geöffnet, so dass das während der vorangegangenen Schüttelperiode durch die Reaktion verbrauchte Gas durch die nachströmende Lösung ersetzt wurde, und der Gasdruck im Innern des Rohres wieder seinen Anfangswert annahm. Die während der einzelnen Schüttelperioden absorbierten Gasvolumina wurden notiert. Die angewandte Permanganatmenge war stets so gross, dass sich die Konzentration der Lösungen durch die Reaktion mit dem Gas praktisch nicht änderte. Auf diese Weise wurde die Reaktion zwischen Permanganatlösungen verschiedener Konzentration und den Gasen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthan, Propan, Isobutan, Äthylen und Acetylen verfolgt.

Es fragt sich nun, welche Kenntnis wir durch derart angestellte Versuche gewinnen können. Betrachten wir zuerst einen einzelnen Versuch; bei einem solchen bleibt die Permanganatkonzentration dauernd praktisch konstant; das Gas wirkt auf die Lösung anfangs ein unter einem Drucke von 1 Atm.; dieser Druck sinkt während des Schüttelns, und zwar um so weniger, je langsamer die Reaktion, und je kürzer die einzelnen Schüttelperioden sind. Bei dem Öffnen zwischen den Schüttelperioden nimmt der Gasdruck wieder seinen Anfangswert an. Während des ganzen Versuchs pendelt also der Gasdruck zwischen dem Anfangswert von 1 Atm. und einem sich mehr oder weniger von demselben entfernenden und während des Versuches veränderlichen Grenzwert hin und her. Mit einiger Annäherung kann man also, falls das Schütteln oft genug unterbrochen wird, annehmen, dass der Druck des reagierenden Gases während der Dauer eines Versuchs praktisch konstant bleibt. Es wird also die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen zwei Stoffen verfolgt, deren Konzentrationen sich während des Versuchs praktisch nicht verändern. Für einen solchen Fall aber verlangt das Massenwirkungsgesetz, dass in gleichen Zeiten gleiche Mengen umgesetzt werden müssen, dass also das Gasvolumen in gleichen Zeiten sich um gleichviel verringern muss. Irgendwelche Schlüsse über die Art der Beteiligung der reagierenden Stoffe, d. h. über die Anzahl der Moleküle, mit der dieselben in die Reaktion eingehen, gestattet ein einzelner derartiger Versuch nicht zu ziehen.

In der Tat entsprachen die Versuche den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. So nimmt z. B. beim Schütteln einer 5%igen Permanganatlösung mit Wasserstoff das Volumen des letztern nach je fünf Minuten dauernder Schüttelperiode regelmässig um 1 ccm ab, und dieser Betrag ist unabhängig von dem zu Anfang des Versuchs vorhandenen Gesamtvolumen des Wasserstoffs. Bei der Victor Meyerschen Versuchsanordnung hätte die Beteiligung des Permanganats und des Wasserstoffs an der Reaktion ermittelt werden können durch zwei Versuchsreihen, indem man bei der ersten Reihe die während jedes Versuchs konstante Kaliumpermanganatkonzentration, bei der zweiten aber den Wasserstoffdruck von Versuch zu Versuch hätte variieren müssen.

Die erste Variation, die Änderung der Kaliumpermanganatkonzentration, wurde in der Tat von den Verfassern vorgenommen; es wurden Lösungen mit einem Gehalte von 5, 2·5, 0·5 und 0·1% Permanganat mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck geschüttelt. Die in fünf Minuten durch die Reaktion verbrauchte Wasserstoffmenge betrug bei den ersten beiden Versuchen 1 ccm, beim dritten Versuch 0·5 ccm, während bei der Konzentration von 0·1% Kaliumpermanganat 1 ccm Gas erst nach etwa einer Stunde verschwindet.

Dies Ergebnis zeigt ganz qualitativ, wie nicht anders zu erwarten ist, dass mit Abnahme der Permanganatkonzentration die Reaktion eine langsame wird. Zur Berechnung einer Reaktionsordnung sind die Versuche nicht genügend. Offenbar waren die Versuchsbedingungen nicht hinreichend konstant, und vor allem wird die Schüttelgeschwindigkeit keine genügend grosse gewesen sein, sonst wäre es nicht möglich gewesen, dass sich zwischen einer 5%igen und einer 2·5%igen Kaliumpermanganatlösung kein Geschwindigkeitsunterschied ergab.

Während also in Hinsicht auf die Ergründung des Reaktionsmechanismus die Versuche von Victor Meyer und Saam versagen, gestatten sie immerhin, wichtige Schlüsse zu ziehen über die Geschwindigkeit, mit der eine und dieselbe Permanganatlösung mit den verschiedenen zur Untersuchung herangezogenen Gasen reagiert. So ist die Reaktion mit Kohlenoxyd etwa 2·5mal so schnell als diejenige mit Wasserstoff. Methan reagiert langsamer als die beiden Gase, und die Geschwindigkeit nimmt in der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit steigendem Molekulargewicht noch weiter ab. Acetylen und Äthylen reagieren so schnell, dass eine messende Verfolgung nicht möglich erschien.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war es nun, durch neue reaktionskinetische Versuche zur Aufklärung des Mechanismus der

Reaktion zwischen Permanganatlösungen und Wasserstoff weitere Beiträge zu liefern und somit die in dieser Richtung auch nach der Arbeit von Victor Meyer und Saam noch offenstehenden Fragen zu beantworten.

Im Hinblick auf den oben erwähnten komplizierten Verlauf der in Frage stehenden Reaktion in sauren Lösungen schien es auch uns geeigneter, weitere kinetische Messungen bei dem einfachsten Fall, der Reaktion in alkalischer und neutraler Lösung zu beginnen.

Versuchsanordnung.

Zur Ausführung der kinetischen Versuche bedienten wir uns der folgenden in den Fig. 1 bis 4 dargestellten Versuchsanordnung. Dieselbe musste es ermöglichen, einen schnellen Wasserstoffstrom derart mit Wasserdampf zu sättigen, dass derselbe beim Passieren einer Ka-

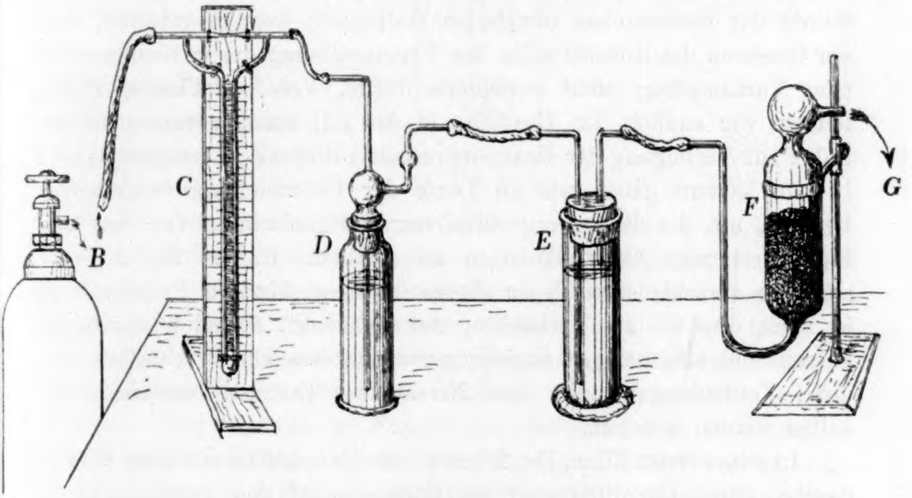


Fig. 1.

liumpermanganatlösung deren Konzentration weder durch Kondensation, noch durch Wegnahme von Wasser veränderte. Ferner musste dafür gesorgt werden, dass die Berührung und Mischung des Wasserstoffs mit der Kaliumpermanganatlösung, deren Konzentrationsabnahme wir untersuchen wollten, eine möglichst innige war.

Der Wasserstoff wurde einer Bombe *A* (Fig. 1) entnommen; die Geschwindigkeit konnte mit einem Le Rossignolschen Ventil *B* beliebig reguliert und mit Hilfe eines Differentialmanometers *C*, das wir mit Wasserstoff geeicht hatten, kontrolliert werden. Weiter passierte der Gasstrom eine Waschflasche *D*, die eine Permanganatlösung von

gleicher Konzentration, wie die Versuchslösung im Hauptgefässe, enthielt, und trat dann in ein System von Gefässen, welche sich in einem Thermostaten bei konstanter Temperatur befanden. Das erste dieser Gefässe war eine gewöhnliche, mit destilliertem Wasser beschickte Waschflasche *E*, in der der Gasstrom annähernd die der Thermostatentemperatur entsprechende Wasserdampfmenge aufnahm. An die Flasche *E* schloss unmittelbar ein mit Glasperlen gefülltes Gefäss *F* an; dieses war etwa zur Hälfte mit einer Chlorkaliumlösung gefüllt, deren Molekularkonzentration ungefähr übereinstimmte mit derjenigen der im folgenden Gefässe befindlichen Versuchslösung von Kaliumpermanganat. Da das Gas, welches in das Gefäss *F* von unten eintrat, beim Aufsteigen zwischen den Glasperlen zu kleinen Blasen aufgelöst wurde, nahm es hier genau den der Kaliumchloridlösung und damit auch der Versuchslösung entsprechenden Wasserdampfdruck an. Auf diese Weise wurde der bereits oben erwähnten Bedingung Genüge geleistet, dass der Gasstrom die Konzentration der Versuchslösung durch Kondensation oder Verdampfung nicht verändern durfte. Von der Flasche *F* aus leiteten wir endlich den Gasstrom in das mit Kaliumpermanganat gefüllte, zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes dienende Versuchsgefäss *G*. Diesem letztern gaben wir im Laufe der Untersuchung verschiedene Formen, um die Bedingung äusserster Durchmischung von Gas und Flüssigkeit möglichst vollkommen zu erfüllen. In den Fig. 2 bis 4 sind die verschiedenen Typen dieses Gefässes skizziert. Zu erwähnen ist noch, dass die zur Verbindung der Gefässe *E*, *F* und *G* dienenden kurzen Schlauchstücke so abgedichtet waren, dass alle drei Gefässe mit ihren Verbindungen unter dem Niveau des Thermostatenwassers gehalten werden konnten.

In seiner ersten Form, Fig. 2, besteht das Hauptgefäss aus einer Waschflasche, deren Einleitungsrohr am Ende *d* nicht eine grosse, sondern eine Anzahl kleiner, feiner Öffnungen besitzt. Dadurch passiert der Gasstrom die Flüssigkeit in vielen kleinen Blasen. Der Gasstrom trat zur Mündung *b* aus, während der mit einem kleinen Gummistopfen verschlossene Ansatz *c* die Entnahme der Flüssigkeitsprobe mit Hilfe einer kleinen Pipette gestattete. Bei der zweiten Form, Fig. 3, wurde das Gas von unten in ein zylinderförmiges Gefäss geleitet, dessen Boden *d* durch eine mit vielen feinen Löchern versehene Platte abgeschlossen war. Auch hier perlten also viele kleine Gasblasen durch die Flüssigkeit. Um indes die Gasverteilung weiter zu steigern, brachten wir einen unmittelbar über der durchbrochenen Bodenplatte *d* rotierenden Glasrührer *b* an. Die Öffnung *c* diente wiederum als Gasaustritt und gleich

zeitig zur Probenahme. Die Anbringung des Rührers *b* erwies sich bei dieser zweiten Form als wenig geeignet, sobald man zu hohen Rührgeschwindigkeiten gelangen wollte, da dann die ganze Flüssigkeit trichterförmig aufgerührt und alle Gasblasen momentan nach der Mitte angesaugt wurden.

Die dritte Form des Versuchsgefässes bestand wesentlich aus zwei Hauptteilen, einem zylinderförmigen Glasgefässe, welches die Versuchslösung enthielt, und einer mit Hilfe eines Gummistopfens in das Gefäss dicht eingesetzten Vorrichtung, welche gleichzeitig zur Rührung und zum Einleiten des Gases diente. Die letztgenannte Vorrichtung soll an der Hand der Fig. 4a und 4b näher erläutert werden. *d* ist ein etwa 4 cm weiter Glaszylinder, der sich gegen die Mitte hin verengt und an seinem untern Ende glockenförmig erweitert. Im Innern dieses Glasrohres befindet sich der Rührer, dessen Flügel in der Höhe des untern Randes der eben erwähnten glockenartigen Erweiterung rotieren. Dieser Rührer besteht aus einem Stahlstab *b* mit aufgesetzter Riemenscheibe *c*. Der Stahlstab ist, Fig. 4b, von der Stelle *d* an bis zu seinem Ende *e* ausgebohrt. Bei *e* ist ein Glasrohr in die Stahlachse dicht eingekittet, welches bei *f*, Fig. 4a, mehrere seitliche Öffnungen besitzt und an seinem Ende vier gläserne Schraubenflügel trägt. Als Führung der Achse des Rührers diente das Messingrohr *g*, Fig. 4b, mit seitlichem Ansatz *h*. Dieses dickwandige Messingrohr war durch zwei aufgeschraubte Messingköpfe *i* und *k* mit Hilfe von Packung aus Leder gegen die rotierende Achse vollkommen gasdicht abgeschlossen. Diese Packung wurde noch ausserdem mit Hilfe einer Spiralfeder dauernd gegen die rotierende Achse angepresst. Das Gas wurde durch *h* eingeleitet; an der Eintrittsstelle *g* war das Messingrohr ringförmig ausgebohrt. Auf gleicher Höhe besass die Stahlachse mehrere Löcher, damit das Gas in das Innere der Rührachse eintrat, während durch die oben erwähnten Stopfbüchsen *i* und *k* ein Entweichen des Gases in anderer Richtung verhindert wurde.

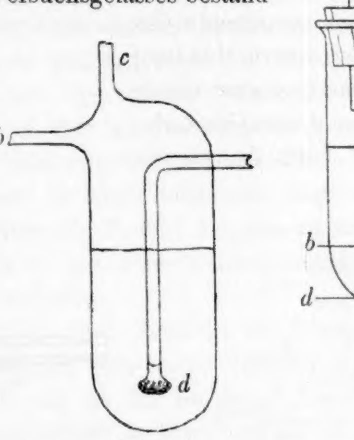


Fig. 2.

Fig. 3.

Das Gas musste dann aus der Rührerachse aus den früher erwähnten kleinen Löchern bei *f* (Fig. 4a) wieder austreten. Um das Zerbrechen des Glasteils *d* zu vermeiden, war über die Rührerachse bei *l* ein Stück Gummischlauch gezogen. Wurde nun der geschilderte Apparat mit Flüssigkeit beschickt, der Rührer in Tätigkeit gesetzt und ein Gasstrom eingeleitet, so drang die Flüssigkeit niemals in das Glasrohr *a* ein, sondern wurde durch das austretende Gas auf der Höhe der untern Mündung *m* gehalten. Das Gas aber wurde durch den Rührer, dessen Geschwindigkeit bis auf 6000 Touren pro

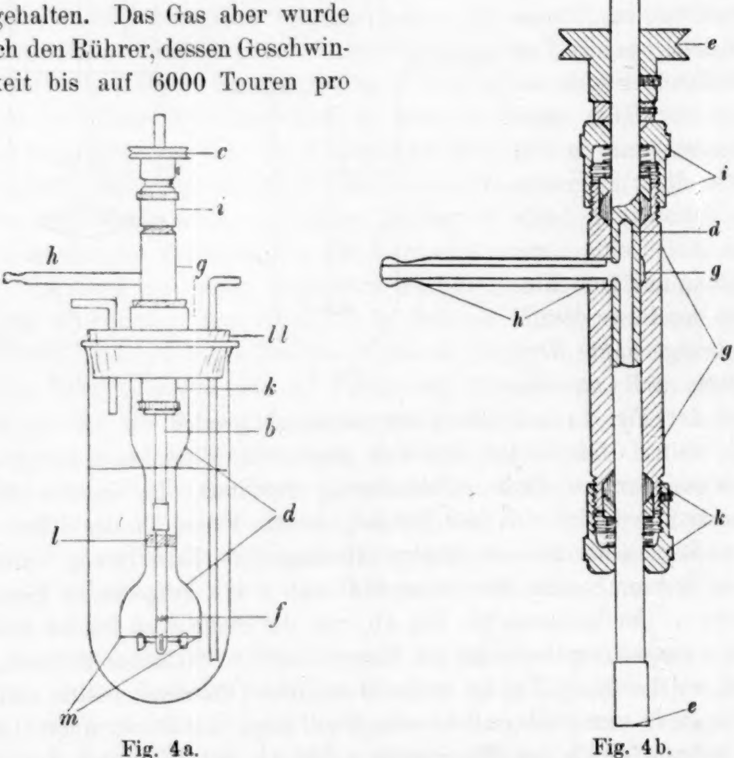


Fig. 4a. Fig. 4b.

Minute gesteigert werden konnte, in eine Anzahl feinster Bläschen aufgelöst, die in Form eines Schaums emporstiegen. Diese dritte Gefässform erwies sich für unsere Zwecke als äusserst geeignet und wurde deshalb bei fast allen später mitgeteilten Versuchen in Anwendung gebracht.

Die Ausführung eines Versuchs gestaltete sich nun in folgender Weise. Nachdem die oben erwähnten, dem Hauptgefässe vorgelegten Waschflaschen mit den betreffenden Lösungen gefüllt und miteinander verbunden in den Thermostaten eingesetzt waren, wurde das Hauptgefäss mit der zum Versuch bestimmten Kaliumpermanganatlösung be-

schickt und ebenfalls im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Jetzt wurde der Gasstrom eingeleitet und die gewünschte Gasgeschwindigkeit mit Hilfe des Differentialmanometers eingestellt. Der Beginn des Gaseinleitens wurde notiert, doch wurde bei der rechnerischen Auswertung der Versuchsergebnisse erst ein späterer Zeitpunkt als Anfangspunkt der Reaktion erwählt, da es einige Zeit dauerte, bis der Wasserstoffstrom die ganze Luft aus der Apparatur verdrängt und die Versuchslösung vollkommen gesättigt hatte. Während der meist über eine Reihe von Stunden sich erstreckenden Versuche wurden der Kaliumpermanganatlösung von Zeit zu Zeit Proben entnommen, deren Gehalt wir titrimetrisch bestimmten. Diese Titrationen wurden in der Weise ausgeführt, dass wir zu einer bekannten Menge mit Schwefelsäure angesäuerter Oxalsäure die Proben langsam zulaufen liessen und den Überschuss an Oxalsäure mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt zurücktitrierten.

Wir bezeichnen nun in allen Tabellen die Normalität der Oxalsäurelösung mit a, diejenige der zum Zurücktitrieren benutzten Kaliumpermanganatlösung mit b; w_2 ist die bei jeder Titration angewandte Menge der Oxalsäure, ausgedrückt in ccm; w_1, das als Probe jedesmal herausgenommene Volumen der Versuchslösung. Weiter bedeutet G die Geschwindigkeit des Gasstroms, ausgedrückt in Litern pro Stunde, N die Anzahl der Umdrehungen des Rührers pro Minute und D die Temperatur des Thermostaten. v ist die Konzentration der Versuchslösung, die während eines Versuchs infolge der Reaktion dauernd abnimmt. Bei der oben geschilderten Art der Titration, nach der wir eine bestimmte, mit einer Hilfskaliumpermanganatlösung eingestellte Oxalsäuremenge jeweils nach Zufügen einer Probe der Versuchslösung zurücktitrieren, erhalten wir v stets ausgedrückt durch die Anzahl ccm jener Hilfslösung, welche der in der Versuchsprobe enthaltenen Kaliumpermanganatmenge entsprechen. Diese Art der Gehaltsangabe ist für unsere Zwecke vollkommen ausreichend, eine Umrechnung auf normale Konzentration wäre mit Hilfe der in jeder Tabelle angegebenen Titer der angewendeten Lösungen jederzeit möglich. Die Zeit ist ausgedrückt in Minuten.

Während die Titration der Versuchslösung vor dem Einleiten des Wasserstoffs sich in der oben angegebenen Weise leicht ausführen liess, trat bei der Gehaltsbestimmung der während der Versuche entnommenen Proben dadurch eine besondere Schwierigkeit auf, dass mit der Reaktion bekanntlich Braunstein, bzw. andere Manganoxyde in äusserst fein verteilter Form ausfallen. Dieser Braunstein musste natürlich vor der Titration entfernt werden, da er selbst Oxalsäure verbraucht und

damit den Kaliumpermanganatgehalt der Proben zu hoch erscheinen liesse. Es wurde deshalb anfangs auf die verschiedenste Weise versucht, durch möglichst schnelle Filtration der entnommenen Proben durch Glaswolle den Braunstein zurückzuhalten. Dabei gingen wir so vor, dass wir jeweils 10 ccm dem Reaktionsgefäss als Probe entnahmen, dieselben durch ein mit Glaswolle gefülltes Rohr laufen liessen und von dem Filtrat 5 ccm zur Titration verwendeten. Bei dieser Arbeitsweise erhielten wir indes höchst schwankende und von Versuch zu Versuch wechselnde Werte; offenbar konnte der Braunstein durch derartige Filtration nicht vollständig zurückgehalten werden, vielleicht änderte sich auch der Gehalt der Lösungen durch Adsorptionsvorgänge an der Glaswolle. Jedenfalls musste ein anderes Mittel zur schnellsten vollständigen Entfernung des Braunsteins aus den Proben gesucht werden. Ein solches fanden wir darin, dass wir die Proben (etwa 15 bis 20 ccm) sofort nach ihrer Entnahme auf eine Zentrifuge brachten und zehn Minuten lang zentrifugierten. Der Braunstein setzte sich dabei als feste Kruste auf dem Boden ab, und die Permanganatlösung konnte bei einiger Vorsicht leicht klar davon abpipettiert werden. Durch das Zentrifugieren wurde ein vollkommen regelmässiger Verlauf der Konzentrationsabnahme während eines Versuchs und eine gute Übereinstimmung der einzelnen Versuche miteinander erreicht.

Bei dieser Art des Vorgehens darf eine Fehlerquelle nicht unberücksichtigt bleiben, welche dadurch bedingt wird, dass in den entnommenen Proben noch Wasserstoffgas gelöst enthalten ist, das während des Zentrifugierens auf das Kaliumpermanganat reduzierend einwirkt. Wir konnten uns indessen durch besondere Versuche davon überzeugen, dass ein solcher Fehler ganz unbeträchtlich war. Die Versuche wurden so angestellt, dass wir einmal eine grössere Probe während der Reaktion entnahmen, ruhig stehen liessen und ihren Kaliumpermanganatgehalt nach verschiedenen Zeitintervallen feststellten. Daraus ergab sich dann, dass der Fortgang der Reaktion während der Dauer des Zentrifugierens äusserst gering und praktisch zu vernachlässigen war. Um indessen in dieser Hinsicht vollkommen sicher zu gehen, wurde bei einer grossen Anzahl der Versuche aus den entnommenen Proben der Wasserstoff durch kurzes Lufteinblasen nahezu völlig ausgetrieben.

Vorversuche.

Eine Reihe von Vorversuchen wurde zunächst angestellt, um sicherzustellen, ob die beschriebene Versuchsanordnung in der Tat den an sie gestellten Bedingungen Genüge leistet.

Um zu prüfen, ob der Gasstrom durch Wegnahme oder Zuführen von Wasser die Konzentration der Versuchslösung nicht veränderte, füllten wir das Versuchsgefäss mit einer Kaliumpermanganatlösung und schickten einen Stickstoffstrom mehrere Stunden lang durch die ganze Anordnung. Die Titration von Zeit zu Zeit entnommener Proben durfte keine Änderung des Permanganattiters ergeben. Das Resultat eines solchen Versuchs enthält die Tabelle 1.

Tabelle 1.

$\vartheta = 25^\circ$ $G = 21$ l/Stde.

t	v
0	26·36
120	26·40
240	26·35
480	26·37
660	26·40

Wir wählten dabei eine Gasgeschwindigkeit, wie sie bei den meisten der später angegebenen Hauptversuche in Anwendung kam. Der Versuch lehrt, dass der indifferente Gasstrom den Titer der Permanganatlösung in keiner Weise verändert, dass also die Versuchsanordnung in diesem Punkte unsern Ansprüchen genügt. Trotzdem darf nicht ausser acht gelassen werden, dass sehr viel höhere Gasgeschwindigkeiten, wie wir sie bei einigen wenigen Versuchen anwendeten, doch wohl eine langsame Konzentrierung der Versuchslösung herbeiführen könnten, namentlich gegen Ende eines Versuchs, wenn das Volumen der Reaktionsflüssigkeit durch Entnahme von Proben sehr vermindert worden ist.

Eine weitere Reihe von Versuchen, bei denen sowohl die Gasgeschwindigkeit wie auch die Rührgeschwindigkeit in weiten Grenzen variiert wurden, machte es äussert wahrscheinlich, dass bei einer Gasgeschwindigkeit von etwa 20 bis 25 Litern pro Stunde und einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers von etwa 5000 Touren in der Minute die Durchmischung von Gas und Flüssigkeit in unserm Apparat eine so vollständige war, um die Annahme zu rechtfertigen, dass der von uns gemessene Vorgang tatsächlich die homogene Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und gelöstem Wasserstoffgas war. Diese Versuche wollen wir indes erst später mitteilen, da die prinzipiell wichtige Frage nach der Homogenität der Reaktion noch in einem spätern Abschnitt eingehend behandelt werden soll.

Des weitern blieb noch festzustellen, ob die einfache Reaktion zwischen dem Kaliumpermanganat und dem Wasserstoff durch die während der Reaktion entstehenden Stoffe irgendwie beeinflusst wurde.

Vor allem erschien es als sehr wohl möglich, dass der ausfallende Braunstein Störungen verursachen könnte, etwa, indem er die Hauptreaktion katalytisch beeinflusste. Zur Entscheidung dieses Punkts stellten wir die in den Tabellen[1]) 2 bis 5 enthaltenen Versuche an.

Tabelle 2.

t	v		K_1	
0	47·62		0·001266	a : 0·03371
95	36·10		0·001252	b : 0·03051
186	27·86		0·001223	w_1 : 10
313	19·72		0·001239	w_2 : 50
380	16·10		—	G : 23
		Mittel	0·001245	N : 2400
				ϑ : 25°

Tabelle 3.

t	v		K_1	
0	47·74		—	a : 0·03371
168	29·58		0·001236	b : 0·03051
303	20·00		0·001246	w_1 : 10
367	16·86		0·001232	w_2 : 50
499	11·42		0·001245	G : 23
		Mittel	0·001240	N : 2400
				ϑ : 25°

Tabelle 4.

t	v		K_1	
0	46·04		—	a : 0·03371
94	35·17		0·001244	b : 0·03651
219	24·15		0·001280	w_1 : 10
352	16·60		0·001259	w_2 : 50
		Mittel	0·001261	G : 23
				N : 5000
				ϑ : 25°

Tabelle 5.

t	v		K_1	
0	15·56		—	a : 0·03371
248	7·54		0·001269	b : 0·03051
298	6·48		0·001277	w_1 : 5
328	5·99		0·001264	w_2 : 25
358	5·51		0·001259	G : 23
418	4·58		0·001271	N : 5000
		Mittel	0·001268	ϑ : 25°

[1]) In diesen und den folgenden Tabellen ist K_1 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnet unter der Annahme der ersten Ordnung für das Kaliumpermanganat. Wir gehen auf die genaue Bedeutung von K_1 zu Beginn des die Hauptversuche enthaltenden Abschnittes ein.

Bei den Versuchen 2 und 5 gingen wir von reiner Kaliumpermanganatlösung aus, hier entstand also der Braunstein erst allmählich im Laufe der Versuche. Bei den Versuchen 3 und 4 dagegen setzten wir der Lösung bereits zu Anfang eine grössere Menge Braunstein zu. Dieser Braunstein musste natürlich von ähnlicher Art und Verteilung sein wie der während der Reaktion entstehende. Wir reduzierten deshalb jedesmal etwa 1 Liter einer konzentrierten Kaliumpermanganatlösung durch Einleiten von Wasserstoff, reinigten den Niederschlag schnell durch Dekantieren und benutzten ihn dann als Zusatz zur Reaktionsflüssigkeit bei den Versuchen 3 und 4. Hätte der Braunstein irgendwelchen Einfluss auf die Geschwindigkeit unserer Reaktion, so hätte der Reaktionsverlauf der Versuche 3 und 4 ein wesentlich anderer sein müssen, als bei den Versuchen 2 und 5. Dass dies sicher nicht der Fall ist, lehrt der völlig gleichartige Verlauf jener vier Versuche, wie er sich in den praktisch übereinstimmenden Mittelwerten von K_1 ausdrückt.

Ferner galt es noch zu prüfen, ob das Alkali, welches bei der Reduktion von Kaliumpermanganat durch Wasserstoff entstehen muss, den einfachen Verlauf der Reaktion stört. Zu diesem Zwecke verfolgten wir den Reduktionsvorgang, indem wir von einer Kaliumpermanganatlösung ausgingen, der wir von Anfang an so viel Ätzkali zusetzten, wie bei den Versuchen mit neutraler Ausgangslösung bei Reduktion der ganzen Kaliumpermanganatmenge entstehen musste. Den Versuch enthält Tabelle 6.

Tabelle 6.

t	v	K		
0	44·19	—	a	: 0·032412
64	40·98	0·000512	b	: 0·031195
117	37·87	0·000573	w_1	: 10
182	34·65	0·000580	w_2	: 50
	Mittel	0·000555	G	: 23
			N	: 5000
			ϑ	: 25°

Zusatz von 1·5 g Kaliumhydroxyd zu 1 Liter Versuchslösung.

Man sieht, dass die Geschwindigkeit durch Zusatz von Alkali bedeutend verringert worden ist. Bei einem weitern Versuch 7 mit bedeutend grösserm Alkalizusatz ist die Reaktionsgeschwindigkeit weiter vermindert.

Tabelle 7.

t	v	K			
0	33·73	—	a	:	0·032412
101	31·26	0·000327	b	:	0·031195
157	30·47	0·000281	w_1	:	10
244	29·48	0·000240	w_2	:	50
324	28·65	0·000219	G	:	23
364	28·52	0·000200	N	:	5000
	Mittel	0·000253	ϑ	:	25°

Zusatz von 60 g Kaliumhydroxyd zu 1 Liter Versuchslösung.

Wenn nun diese beiden Versuche zeigen, dass unsere Reaktion in alkalischer Lösung bedeutend langsamer verläuft als in neutraler, so war daraus doch noch nicht zu folgern, dass auch das während der der Reaktion entstehende Alkali in gleicher Weise hemmend auf die Reaktion einwirkt; es war ja auch möglich und nach den Angaben der Literatur äusserst wahrscheinlich[1]), dass das entstehende Alkali bei der gleichzeitigen Braunsteinbildung von diesem adsorbiert oder chemisch gebunden wurde und also mit diesem ausfiel. Deshalb suchten wir, das freie Alkali in unserer Versuchslösung zu verschiedenen Zeiten des Reaktionsablaufs zu bestimmen. Wir versetzten zu diesem Zwecke herausgenommene und zentrifugierte Proben mit Nickelosulfat; dabei fanden wir, dass ein ganz geringfügiger, kaum wahrnehmbarer Niederschlag von Nickelohydroxyd entstand, wenn die Proben etwa nach Ablauf der halben Reaktion herausgenommen wurden. Sowohl zu Beginn der Reaktion, wie auch zum Schluss, nachdem das ganze vorhandene Kaliumpermanganat durch den Wasserstoff reduziert worden war, liess sich überhaupt kein Alkali auf dem angegebenen Wege nachweisen. Jedenfalls haben wir infolgedessen eine Störung unserer Reaktion durch entstehendes freies Alkali nicht zu befürchten.

Um weiter festzustellen, ob bei der Verwertung unserer Geschwindigkeitsmessungen darauf Rücksicht genommen werden musste, dass der Dissociationszustand des Kaliumpermanganats im Laufe eines Versuchs infolge der Konzentrationsabnahme sich verändert, wurde der folgende Versuch (Tabelle 8) angestellt, bei welchem wir zu 1 Liter der Ausgangslösung 60 g Kaliumnitrat zusetzten.

Die Tatsache, dass bei diesem Versuch die Reaktion mit genau der gleichen Geschwindigkeit wie bei den Versuchen ohne einen solchen Zusatz abläuft, schliesst einen nennenswerten Einfluss des Dissociationszustandes aus.

[1]) Gmelin-Kraut (2) III, 255, 7. Aufl.

Tabelle 8.

t	v	K
0	38·70	—
106	28·27	0·001287
192	22·01	0·001277
280	17·37	0·001243
	Mittel	0·001269

a	0·032757
b	0·03571
w_1	10
w_2	50
G	23
N	5000
ϑ	25°

Hauptversuche.

A. Die Beteiligung des Kaliumpermanganats an der Reaktion.

Die Geschwindigkeit der homogenen Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und gelöstem Wasserstoff lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$-\frac{dC_{KMnO_4}}{dt} = kC^x_{KMnO_4} C^y_{H_2}. \quad (1)$$

Die Beantwortung der Frage, welches der primäre chemische Vorgang bei den genannten Reduktionen ist, ist somit gleichbedeutend mit der Ermittlung des Werts der Koeffizienten x und y.

Wenn wir bei unsern Versuchen gasförmigen Wasserstoff in genügend schnellem Strom durch Kaliumpermanganatlösung leiten, so wird während der Dauer eines solchen Versuchs die Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung unverändert bleiben, so dass sich die Formel (1) vereinfacht zu:

$$\frac{dC_{KMnO_4}}{dt} = K_1 C^x_{KMnO_4}, \quad (2)$$

wobei:

$$K_1 = kC^y_{H_2}. \quad (3)$$

Die Integration von Gleichung (2), ausgeführt unter der Annahme, dass x den Wert 1 oder 2 besitzt, führt zu den Ausdrücken:

$$K_{1_{(1)}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0KMnO_4}}{C_{1KMnO_4}}, \quad (4)$$

$$K_{2_{(2)}} = \frac{1}{t} \frac{C_{0KMnO_4} - C_{1KMnO_4}}{C_{0KMnO_4} C_{1KMnO_4}}. \quad (5)$$

Hier bedeuten bekanntlich t die Zeit in Minuten, C_0 und C_1 die Kaliumpermanganatkonzentrationen der Versuchslösung zur Zeit 0 und zur Zeit t.

Bei den in den folgenden Tabellen 9 bis 13 gegebenen Versuchen wurden K_1 und K_2 nach den Gleichungen (4) und (5) berechnet, wobei für die Kaliumpermanganatkonzentration die früher definierten Werte v

eingesetzt wurden. Ausserdem haben wir in Formel (4) den natürlichen durch den dekadischen Logarithmus ersetzt.

Tabelle 9.

t	v	K_1	K_2	
0	36·50	—	—	a : 0·032757
54	31·13	0·001280	0·00008752	b : 0·03571
337	13·58	0·001274	0·00013721	w_1 : 10
369	12·39	0·001272	0·00014448	w_2 : 50
423	10·74	0·001256	0·00015535	G : 23
453	9·633	0·001279	0·00016868	N : 5100
498	8·468	0·001274	0·00018210	ϑ : 25°
	Mittel	0·001273		

Tabelle 10.

t	v	K_1	K_2	
0	38·70	—	—	a : 0·032757
106	28·27	0·001287	0·00008994	b : 0·03571
192	22·01	0·001277	0·00010205	w_1 : 10
280	17·37	0·001243	0·00011074	w_2 : 50
	Mittel	0·001269		G : 23
				N : 5000
				ϑ : 25°
				L : 60

Tabelle 11[1]).

t	v	K_1	K_2	
0	15·56	—	—	a : 0·03371
248	7·54	0·001269	0·00027564	b : 0·03051
298	6·48	0·001277	0·00030219	w_1 : 5
328	5·99	0·001264	0·00031304	w_2 : 25
358	5·51	0·001259	0·00032744	G : 23
418	4·58	0·001271	0·00036858	N : 5000
	Mittel	0·001268		ϑ : 25°

Tabelle 12.

t	v	K_1	K_2	
0	22·91	—	—	a : 0·03371
152	14·79	0·001250	0·00015730	b : 0·03051
220	12·09	0·001262	0·00017756	w_1 : 5
385	7·41	0·001273	0·00023718	w_2 : 25
	Mittel	0·001262		G : 10
				N : 4000—5000
				ϑ : 25°

[1]) Versuch 11 ist identisch mit dem bereits früher angeführten Versuch 5.

Tabelle 13.

t	v	K_1	K_2		
0	24·15	—	—	a	: 0·03371
183	14·32	0·001240	0·00015531	b	: 0·03051
264	11·31	0·001248	0·00017807	w_1	: 5
373	8·18	0·001261	0·00021673	w_2	: 25
431	6·85	0·001268	0·00024264	G	: 30
	Mittel	0·001254		N	: 4000—5000
				ϑ	: 25°

Benutzt man, um die Beteiligung des Kaliumpermanganats an der primären Reaktion zu ermitteln, als Kriterium die Konstanz der Werte für K_1 oder K_2, so macht es eine Betrachtung der Tabellen 9 bis 13 unzweifelhaft, dass die Reaktion in bezug auf das Kaliumpermanganat von der ersten Ordnung ist; während die Werte für K_1 mit geringen Abweichungen bei allen Versuchen um ein und denselben Mittelwert schwanken, steigen diejenigen für K_2 regelmässig an. Für den Exponenten x in Gleichung (2) ist somit der Wert 1 einzusetzen.

Um auch noch auf einem andern Wege dieses Resultat zu prüfen, benutzen wir die von Noyes integrierte Formel von van 't Hoff[1]), wonach die Ordnung in einer Reaktion sich aus zwei mit verschiedenen Anfangskonzentrationen ausgeführten Versuchen ergibt zu:

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_1}{t_2}}{\log \frac{c_2}{c_1}}. \tag{6}$$

Dabei bedeuten t_1 und t_2 die Zeiten, in denen sich die gleichen Bruchteile der Anfangskonzentrationen c_1 und c_2 umgesetzt haben. Wenn wir z. B. die Formel (6) auf die Versuche 9 und 11 anwenden unter Einsetzung der Zeiten, die notwendig, um 70% des anfänglichen Kaliumpermanganats zu reduzieren, so erhalten wir für n den Wert 0·99. In ähnlicher Weise liess sich aus den Versuchen 10 und 12 n zu 1·01 ermitteln.

Damit ist bewiesen, dass bei der Reduktion von Kaliumpermanganat durch Wasserstoff an dem langsam verlaufenden primären Vorgang ein einziges Molekül Kaliumpermanganat beteiligt ist.

---

[1]) Siehe „Chemische Dynamik", S. 107, 1908.

B. Die Beteiligung des Wasserstoffs an der Reaktion.

Zur Ermittlung des Anteils, den der Wasserstoff an der Reaktion nimmt, greifen wir auf Formel (3) zurück:

$$K_1 = k\,C_{H_2}^{y}. \qquad (3)$$

Wenn wir nun Versuche ausführen, bei denen die Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung zwar während eines jeden Versuchs konstant bleibt, aber von Versuch zu Versuch variiert, so wird sich daraus der Wert der Exponenten y in Formel (3) ergeben. Ist nämlich $y = 1$, so müssen die Geschwindigkeitskonstanten zweier Versuche sich direkt verhalten, wie die Wasserstoffkonzentrationen bei beiden Versuchen. Für $y = 2$ wird das Verhältnis der Konstanten gleich dem Verhältnis der Quadrate der Wasserstoffkonzentration sein müssen.

Endlich könnte y den Wert $^1/_2$ annehmen, was besagen würde, dass überhaupt keine Wasserstoffmoleküle, sondern Wasserstoffatome in Reaktion treten. In diesem Falle würde das Verhältnis der Quadratwurzeln aus den Wasserstoffkonzentrationen demjenigen der Reaktionskonstanten gleich zu setzen sein.

Praktisch haben wir die während eines Versuchs konstante Wasserstoffkonzentration dadurch variiert, dass wir bei den folgenden Messungen nicht mehr reinen Wasserstoff, sondern ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff aus einer Bombe durch die Versuchslösung schickten. Der Wasserstoffpartialdruck in diesen Gemischen wurde analytisch dadurch bestimmt, dass ein gegebenes Volumen mit einem bekannten Überschuss von Luft verbrannt und die eintretende Kontraktion beobachtet wurde. Da nach dem Henryschen Gesetz die Wasserstoffkonzentration in der reagierenden Lösung dem Partialdrucke p des Wasserstoffs in der durchgeleiteten Gasmischung proportional zu setzen ist, so hätten wir nach den obigen Ausführungen bei dem Vergleich zweier Versuche:

$$\text{für } y = {}^1/_2 \qquad \frac{K_1}{K_1'} = \frac{\sqrt{p}}{\sqrt{p'}}, \qquad (7)$$

$$\text{für } y = 1 \qquad \frac{K_1}{K_1'} = \frac{p}{p'}, \qquad (8)$$

$$\text{für } y = 2 \qquad \frac{K_1}{K_1'} = \frac{p^2}{p'^2}. \qquad (9)$$

Die Tabellen 14 bis 20 enthalten die Versuche mit wechselndem Wasserstoffpartialdruck. Da auf Grund des vorigen Abschnitts ein Zweifel an der Beteiligung des Kaliumpermanganats nicht möglich ist, wurden in den weitern Tabellen nur die Werte K_1 mitgeteilt.

Tabelle 14.

t	v		K_1		
0	44·4		—	a	: 0·032412
141	42·95		0·001023	b	: 0·031195
277	41·46		0·001074	w_1	: 10
402	40·26		0·001057	w_2	: 50
494	39·45		0·001039	G	: 23
		Mittel	0·001048	N	: 5000
				ϑ	: 25°
				p	: 0·819 Atm.

Tabelle 15.

t	v		K_1		
0	42·28		—	a	: 0·037412
63	36·82		0·000953	b	: 0·031195
120	32·16		0·000990	w_1	: 10
240	24·84		0·000962	w_2	: 50
300	21·65		0·000969	G	: 23
455	15·78		0·000941	N	: 5000
495	14·27		0·000953	ϑ	: 25°
		Mittel	0·000961	p	: 0·75 Atm.

Tabelle 16.

t	v		K_1		
0	36·26		—	a	: 0·032757
109	30·76		0·000655	b	: 0·03571
142	29·16		0·000666	w_1	: 10
205	26·54		0·000661	w_2	: 50
321	22·26		0·000660	G	: 23
		Mittel	0·000661	N	: 4500
				ϑ	: 25°
				p	: 0·51 Atm.

Tabelle 17.

t	v		K_1		
0	—		—	a	: 0·032757
77	30·70		0·000808	b	: 0·03571
136	27·52		0·000807	w_1	: 10
205	24·14		0·000813	w_2	: 50
361	18·09		0·000809	G	: 23
		Mittel	0·000809	N	: 5000
				ϑ	: 25°
				p	: 0·656 Atm.

Tabelle 18.

t	v		K_1		
0	39·24		—	a	: 0·032412
93	35·88		0·000420	b	: 0·031195
265	29·80		0·000442	w_1	: 10
372	26.80		0·000442	w_2	: 50
537	22·55		0·000445	G	: 23
575	21·76		0·000443	N	: 5000
		Mittel	0·000438	ϑ	: 25°
				p	: 0·32 Atm.

Tabelle 19.

t	v	K_1	
0	39·51	—	a : 0·032412
193	36·49	0·0001790	b : 0·031195
273	35·50	0·0001703	w_1 : 10
350	34·23	0·0001780	w_2 : 50
423	33·38	0·0001731	G : 23
560	31·65	0·0001720	N : 5000
611	30·84	0·0001761	ϑ : 25°
	Mittel	0·0001748	p : 0·1378 Atm.

Tabelle 20.

p	K_1	$\frac{K_1}{\sqrt{p}}$	$\frac{K_1}{p}$	$\frac{K_1}{p^2}$
1	0·001270	0·001270	0·001270	0·001270
0·819	0·001048	0·001159	0·001280	0·001562
0.750	0·000961	0·001110	0·001281	0·001708
0·636	0·000809	0·001014	0·001272	0·002000
0·510	0·000661	0·000925	0·001296	0·002539
0·330	0·000438	0·000763	0·001339	0·004022
0·138	0·000175	0·000471	0·001268	0·009206
		Mittel	0·001287	

Die Ergebnisse der Versuche 14 bis 19 unter Zufügung eines der frühern Versuche mit Wasserstoff von atmosphärischem Druck haben wir in Tabelle 20 zusammengestellt. Wir benutzen die Konstanz der Werte von $\frac{K_1}{\sqrt{p}}$, $\frac{K_1}{p}$ und $\frac{K_1}{p^2}$ gemäss den Gleichungen (7) bis (9) als Kriterium für die Beteiligung des Wasserstoffs an der Reaktion. Während der Wasserstoffdruck von 1 Atm. bis zu 0·138 Atm. sinkt, bleiben die Werte für $\frac{K_1}{p}$ bei allen Versuchen praktisch genau die gleichen; dagegen liefert die Auswertung von $\frac{K_1}{\sqrt{p}}$ eine Reihe regelmässig und stark fallender Zahlen, diejenige von $\frac{K_1}{p^2}$ eine solche ganz bedeutend steigender Werte. Die damit festgelegte Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und Wasserstoffpartialdruck besagt, dass bei unserer Reaktion ein einziges Wasserstoffmolekül primär sich betätigt.

Ausser durch die Konstanz des Ausdrucks von $\frac{K_1}{p}$ lässt sich die Reaktionsordnung des Wasserstoffs auch noch auf anderm Wege aus den Versuchen ableiten.

Die Verallgemeinerung der Gleichungen (7) bis (9) führt zu der Formel:

$$\frac{K_1'}{K_1''} = \left(\frac{p'}{p''}\right)^y, \tag{10}$$

woraus sich berechnet:

$$y = \frac{\log \frac{K_1'}{K_1''}}{\log \frac{p'}{p''}}. \tag{11}$$

Berechnung von y nach dieser Formel liefert unter Verwendung der verschiedensten Versuchspaare Werte von n:

für K_1 : 0·000809, 0·0001748 und K_1 : 0·001048, 0·000961,
n : 1·00018, bzw. 0·9848.

Zusammenfassend lässt sich das Ergebnis der Hauptversuche dahin aussprechen, dass der von uns gemessene Vorgang in der Einwirkung von einem Molekül Wasserstoff auf ein Molekül Kaliumpermanganat besteht.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Um die im nächsten Kapitel näher zu behandelnden Fragen zu entscheiden, ob der gemessene Vorgang tatsächlich die homogene Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Wasserstoff ist, war es von Wichtigkeit, die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Zu diesem Zwecke führten wir weitere Messungen bei + 15° und bei + 6° aus, die in den folgenden Tabellen (21 bis 23) enthalten sind:

Tabelle 21.

t	v	K_1		
0	30·96	—	a	0·032757
63	29·02	0·000446	b	0·03571
125	26·79	0·000503	w_1	10
185	24·73	0·000527	w_2	50
245	23·16	0·000515	G	23
330	21·08	0·000506	N	5000
	Mittel	0·000499	ϑ	15°

Tabelle 22.

t	v	K_1		
0	33·87	—	a	0·032757
112	29·56	0·000528	b	0·03571
170	27·60	0·000523	w_1	10
250	25·42	0·000499	w_2	50
290	24·58	0·000480	G	23
320	23·33	0·000506	N	5000
	Mittel	0·000507	ϑ	15°

Tabelle 23.

t	v	K_1		
0	34·46	—	a :	0·032757
300	28·67	0·000266	b :	0·03571
600	24·36	0·000251	w_1 :	10
900	20·60	0·000248	w_2 :	50
1200	17·81	0·000239	G :	23
1665	14·19	0·000231	N :	5000
1950	12·33	0·000229	ϑ :	6°
2130	11·32	0·000227		
2310	10·00	0·000233		
	Mittel	0·000241		

Man sieht, dass die Temperaturabhängigkeit mit der bei den meisten chemischen Reaktionen bei gewöhnlichen Temperaturen beobachteten übereinstimmt, indem die Konstante, die bei 25° etwa den Wert 0·001270 besass, bei 15° auf etwas unter den halben Wert (etwa 0·0005) gesunken ist. Die weitere Erniedrigung auf 6° führt dann zu dem Werte der Konstanten von 0·000241.

Die Natur des kinetisch untersuchten Vorgangs.

Gelegentlich der Vorversuche hatten wir die Ansicht ausgesprochen, dass es der primäre chemische Vorgang bei der Einwirkung gelösten Wasserstoffs auf gelöstes Kaliumpermanganat sei, dessen Geschwindigkeitsverhältnisse wir untersucht haben. Es bleibt jetzt darzulegen, welche Gründe uns zu dieser Auffassung geführt haben.

Der gesamte Vorgang, der sich abspielt, wenn man Wasserstoffgas in Kaliumpermanganatlösung einleitet, setzt sich aus einer Reihe von Teilvorgängen zusammen. Zunächst erfolgt die rein physikalische Auflösung des Gases in der Flüssigkeit. Dieses Gas tritt dann chemisch in Reaktion, und dieser chemische Prozess, bei dem als Endprodukt Braunstein, bzw. Manganite auftreten, kann sich natürlich wieder aus zwei oder mehrern Teilreaktionen zusammensetzen, bei denen sich vorübergehend unbekannte Zwischenkörper bilden. Bei einer solchen Gruppe von Teilvorgängen wird man durch kinetische Messungen nur dann irgendwelche Belehrung erfahren, wenn die Geschwindigkeit eines Teilprozesses eine bequem messbare ist, während die übrigen Teilprozesse entweder eine sehr grosse oder sehr kleine Geschwindigkeit besitzen. Diese Überlegung ist in erster Linie massgeblich für die Art der Versuchsausführung, da es häufig gelingt, durch bestimmte Massnahmen die Geschwindigkeitsverhältnisse den eben entwickelten Bedindingungen anzupassen.

So war es z. B. in unserm Falle, sobald wir die homogene chemi-

sche Reaktion verfolgen wollten, notwendig, die Geschwindigkeit des vorauslaufenden Prozesses der Gasauflösung, soweit irgend möglich, zu steigern. Eine Reihe von Versuchen mit unserer Versuchsanordnung, bei denen sowohl die Gasgeschwindigkeiten wie Rührgeschwindigkeiten einzeln variiert wurden, dienen zur Feststellung, ob uns dies gelungen ist. Wir geben diese Versuche in den Tabellen 24 bis 36[1]).

Tabelle 24.

t	v	K_1		
0	35·04	—	a :	0·032757
198	21·98	0·001023	b :	0·03571
235	20·13	0·001025	w_1 :	10
291	17·43	0·001042	w_2 :	50
343	15·22	0·001056	G :	23
420	12·23	0·001088	N :	500
	Mittel	0·001047	ϑ :	25°

Tabelle 25.

t	v	K_1		
0	17·72	—	a :	0·032757
38	15·98	0·001181	b :	0·03571
93	13·76	0·001209	w_1 :	10
118	12·81	0·001194	w_2 :	50
153	11·56	0·001212	G :	23
	Mittel	0·001199	N :	1000
			ϑ :	25°

Tabelle 26.

t	v	K_1		
0	23·37	—	a :	0·032757
72	19·05	0·001233	b :	0·03571
132	16·25	0.001195	w_1 :	10
208	13·01	0·001224	w_2 :	50
252	11·79	0·001179	G :	23
339	9·17	0·001198	N :	2000
413	7·30	0·001224	ϑ :	25°
	Mittel	0·001209		

Tabelle 27, resp. 32.

t	v	K_1		
0	42·06	—	a :	0·03371
171	25·40	0·001281	b :	0·03051
239	21·10	0·001253	w_1 :	10
311	17·72	0·001207	w_2 :	50
372	14·82	0·001218	G :	21·42
	Mittel	0·001240	N :	2900
			ϑ :	25°

[1]) Versuche 29, 35 und 36 sind bereits früher als 9, 12 und 13 aufgeführt.

Tabelle 28.

t	v	K_1		
0	33·20	—	a :	0·03275
125	23·19	0·001246	b :	0·03571
236	16·68	0·001267	w_1 :	10
324	13·26	0·001230	w_2 :	50
437	9·61	0·001232	G :	23
560	6·60	0·001253	N :	4000
832	3·12	0·001234	ϑ :	25°
	Mittel	0·001244		

Tabelle 29.

t	v	K_1		
0	36·50	—	a :	0·032757
54	31·13	0·001280	b :	0·03571
337	13·58	0·001274	w_1 :	10
369	12·39	0·001272	w_2 :	50
423	10·74	0·001256	G :	23
453	9·633	0·001279	N :	5100
498	8·468	0·001274	ϑ :	25°
	Mittel	0·001273		

Tabelle 30.

t	v	K_1		
0	47·73	—	a :	0·03371
110	41·11	0·000589	b :	0·03051
298	30·94	0·000632	w_1 :	10
428	26·43	0·000600	w_2 :	50
500	23·80	0·000604	G :	0·33
	Mittel	0·000606	N :	2500
			ϑ :	25°

Tabelle 31.

t	v	K_1		
0	39·78	—	a :	0·03276
213	22·34	0·001176	b :	0·03571
471	11·09	0·001178	w_1 :	10
555	9·08	0·001156	w_2 :	50
	Mittel	0·001170	G :	12·62
			N :	3000
			ϑ :	25°

Tabelle 32.

t	v	K_1		
0	39·31	—	a :	0·032757
129	27·36	0·001220	b :	0·03571
234	20·28	0·001228	w_1 :	10
351	14·42	0·001241	w_2 :	50
	Mittel	0·001230	G :	27
			N :	2800
			ϑ :	25°

Tabelle 33.

t	v	K_1		
0	42·67	—	a :	0·032757
83	33·52	0·001263	b :	0·03051
199	24·47	0·001214	w_1 :	10
293	18·12	0·001270	w_2 :	50
350	15·93	0·001223	G :	46
	Mittel	0·001242	N :	2800
			ϑ :	25°

Tabelle 34.

t	v	K_1		
0	22·91	—	a :	0·03371
152	14·79	0·001250	b :	0·03051
220	12·09	0·001262	w_1 :	5
385	7·41	0·001273	w_2 :	25
	Mittel	0·001262	G :	10
			N :	4000—5000
			ϑ :	25°

Tabelle 35.

t	v	K_1		
0	24·15	—	a :	0·03371
183	14·32	0·001240	b :	0·03051
264	11·31	0·001248	w_1 :	5
373	8·18	0·001261	w_2 :	25
431	6·85	0·001268	G :	30
	Mittel	0·001254	N :	4000—5000
			ϑ :	25°

Tabelle 36.

	v	K_1		
0	43·28	—	a :	0·032757
170	26·71	0·001233	b :	0·03571
244	21·54	0·001242	w_1 :	10
302	18·33	0·001236	w_2 :	50
372	15·07	0·001232	G :	57·5
	Mittel	0·001236	N :	4000
			ϑ :	25°

Die Versuche 24 bis 29 behandeln den Einfluss der Rührgeschwindigkeit bei konstanter Gasgeschwindigkeit von 23 Litern pro Stunde. Einer Tourenzahl von 500 Umdrehungen in der Minute entspricht der Mittelwert der Konstanten K von 0·001047. Bei 1000 Touren beträgt dieser Mittelwert bereits 0·001187, bei 2000 Touren 0·001209, bei weiterer allmählicher Steigerung auf 5000 Touren wächst derselbe noch langsam an und scheint mit 0·001270 einen Endwert zu erreichen. Der Einfluss der Gasgeschwindigkeit bei konstanter Rührgeschwindigkeit erhellt aus den Versuchen 30 bis 36. Auch hier findet im Gebiet kleiner

Gasgeschwindigkeit mit steigender Geschwindigkeit rapides Ansteigen der Konstanten statt, und auch hier wird, sobald die Gasgeschwindigkeit eine gewisse Grenze überschritten hat, praktisch ein Endwert erreicht, der mit dem Endwert bei den Versuchen über den Einfluss der Rührgeschwindigkeit nahezu übereinstimmt. Wenn er ein wenig unter demselben liegt, so kommt es daher, dass wir diese zuletzt besprochenen Versuche mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 Touren und nicht mit der maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit von 5000 Touren ausgeführt haben, da bei der letztern häufig ein Zerbrechen der Apparatur zu gewärtigen war. Immerhin wurden auch mit der höchsten Rührgeschwindigkeit und mit den variablen Gasgeschwindigkeiten noch drei Versuche (34 bis 36) ausgeführt, die nun nahezu zu demselben Endwert von 0·00127 führen.

Tabelle 37.

t	v	K_1	$\overline{K}_1$		
0	38·59	—	—	a :	0·032412
144	29·96	0·000763	0·000763	b :	0·031195
314	21·45	0·000812	0·000854	w_1 :	10
541	12·87	0·000883	0·000977	w_2 :	50
644	10·51	0·000877	0·000854	G :	3
704	9·06	0·000894	0·001074	N :	500
841	6·36	0·000932	0·001122	ϑ :	25°
944	4·97	0·000943	0·001040		
1304	1·98	0·000984	0·001110		

An dieser Stelle sei bereits ein Versuch erwähnt, bei dem Gas- und Rührgeschwindigkeit klein gehalten wurden, und der so lange fortgesetzt wurde, bis der grösste Teil (über 90% des vorhandenen Permanganats) sich umgesetzt hatte. Während sonst die Werte der Konstanten K_1 meist so von uns berechnet wurden, dass wir uns des Ausdrucks $K_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$ bedienten, wo t die Zeit von dem C_0 entsprechenden Anfangspunkt der Reaktion an bedeutet, wurden hier die K_1-Werte (mit $\overline{K}_1$ bezeichnet) auch noch aus den Intervallen zwischen den einzelnen Titrationen mit Hilfe des Ausdrucks $\overline{K}_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{C_{t_1}}{C_{t_2}}$ ermittelt. Die so gewonnenen Zahlen drücken bekanntlich Abweichungen oder einen Gang der K_1-Werte bei weitem deutlicher aus, sind aber daher besonders gegen Ende eines Versuchs weit mehr durch Versuchsfehler beeinflusst.

Diese $\overline{K}_1$ in Tabelle 37 steigen im Verlaufe der Reaktien regelmässig an und erreichen bei etwa 90% Umsetzung nahezu den gleichen

Wert, den die Versuche mit grossen Geschwindigkeiten liefern. Dies Verhalten ist nicht überraschend. Während zu Anfang des Versuchs 37 Gas- und Rührgeschwindigkeit ungenügend waren, um die Reaktionsflüssigkeit dauernd an Wasserstoff gesättigt zu halten, mussten diese Geschwindigkeiten mehr und mehr ausreichend werden, je mehr sich die chemische Reaktion infolge des Verbrauchs an Permanganat verlangsamte. Der Endwert, dem die $\overline{K}_1$-Werte zustreben, muss derjenige Wert sein, den die Konstante K_1 bei Versuchen mit genügender Rührung in allen Phasen des Reaktionsverlaufs besitzen muss.

Halten wir dieses Ergebnis des Versuchs 37 zusammen mit der oben gegebenen Reihe der Geschwindigkeitsversuche, wonach also die grössten experimentell von uns erreichten Gas- und Rührgeschwindigkeiten die Konstante erster Ordnung nicht über den bereits bei geringern Geschwindigkeiten erreichten Grenzwert von 0·00127 steigen lassen, und wonach bei ungenügenden Geschwindigkeiten gegen Ende des Versuchs nahezu derselbe Endwert erreicht wird, so sehen wir uns zu dem Schluss berechtigt, dass bei unsern mit grossen Geschwindigkeiten angestellten Hauptversuchen die Geschwindigkeit der Auflösung und Nachsättigung des Gases gegenüber der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion sehr gross geworden ist, so dass unsere Messungen den zeitlichen Verlauf der letztern, bzw. ihres primären Teilvorgangs darstellen.

Gegen diese Auffassung könnte man höchstens noch einwenden, dass bei den Geschwindigkeitsversuchen sowohl Gas- wie Rührgeschwindigkeit bereits so hohe Werte erreicht haben, dass eine verhältnismässig geringe weitere Steigerung nur noch einen äusserst geringen, kaum nachweisbaren steigernden Einfluss auf die Konstante ausüben würden, dass man aber, wenn es nur gelänge, noch ganz bedeutend höhere Geschwindigkeiten von Rührer und Gasstrom zu erreichen, doch noch zu höhern und immer höhern Geschwindigkeitswerten des Vorgangs kommen würde.

Um deshalb vollkommen sicher zu gehen, erschien es uns wertvoll, noch Versuche anzustellen, welche direkt zu schliessen gestatteten, welche Gasmenge in jedem Augenblick während der kinetischen Versuche in der Versuchsflüssigkeit gelöst vorhanden ist, und wie weit etwa wir von dem Zustande dauernder Sättigung unserer Flüssigkeit mit dem Gase entfernt bleiben.

Die direkte Bestimmung der in den verschiedenen Phasen unserer Versuche in der Reaktionslösung vorhandenen Menge gelösten Wasserstoffs dürfte kaum ausführbar sein, einmal wegen der so äussert ge-

ringen Löslichkeit des Wasserstoffs und ferner deswegen, weil in der zu einer analytischen Bestimmung notwendigen Zeit ein schwer bestimmbarer Teil des gelösten Gases infolge der Reaktion mit Kaliumpermanganat verschwinden würde. Deshalb suchten wir, auf indirektem Wege uns über die Geschwindigkeit der Gasauflösung in unserm Apparate Kenntnis zu verschaffen, indem wir die Auflösung des analytisch leicht bestimmbaren Sauerstoffs in reinem Wasser verfolgten. Dazu bedienten wir uns der folgenden, aus Fig. 5 ersichtlichen Versuchsanordnung. *B* bedeutet unser früher eingehend beschriebenes Hauptreaktionsgefäss. *A* ist ein mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehener Rundkolben; ein etwa $1^1/_2$ cm weites Glasrohr *C* verbindet *A* mit *B*, indem es in *A* bis auf den Boden reicht und bei *B* durch eine für diese Versuche besonders in dem früher erwähnten Gummiverschluss *n* (in Fig. 4a) angebrachte Öffnung eintritt. Das Rohr *C* trägt noch einen Hahn *E* mit sehr weiter Bohrung. Der Kolben *A* kann durch das ebenfalls mit einem Hahn *F* versehene Glasrohr *G* mit der Luftpumpe verbunden werden. Zur Ausführung eines Versuchs wurde das Gefäss *B* in üblicher Weise in den Thermostaten eingesetzt und längere Zeit mit sorgfältig gereinigtem Sauerstoff, dessen Durchströmungsgeschwindigkeit mit einem Differentialmanometer kontrolliert wurde, ausgespült. Unterdessen wurde nach Schliessen des Hahns *E* der Kolben *A* mit destilliertem Wasser beschickt und dieses durch mehrstündiges Kochen und gleichzeitiges Evakuieren durch *G* vollkommen von Luft befreit. Hierbei füllte sich das Rohr *C* bis zum Hahne *E* vollkommen mit Wasser; jetzt wurde im Gefäss *B* der Rührer mit der gewünschten Geschwindigkeit in Tätigkeit gesetzt, während der Sauerstoffstrom dasselbe dauernd passierte, und gleich darauf öffneten wir die Hähne *E* und *F*. Dadurch trat Luft in den Kolben *A*, so dass jetzt durch die Heberwirkung des Rohrs *C* Wasser aus *A* nach *B* hinübergetrieben wurde. Die grosse Weite des Rohrs *C* ermöglichte es, das Gefäss *B* auf diese Weise in etwa fünf bis zehn Sekunden mit luftfreiem Wasser aus *A* zu füllen. Die Wassermenge in *A* war sehr gross bemessen, so dass nur die aller-

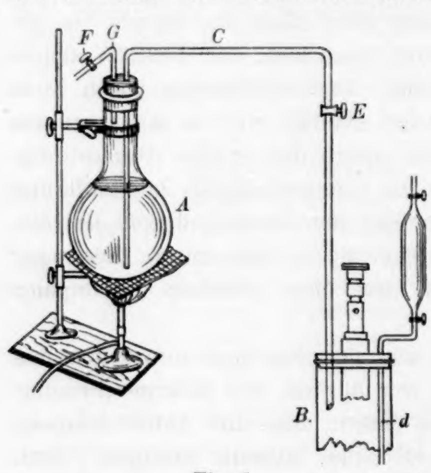


Fig. 5.

untersten Schichten desselben nach B hinübergetrieben wurden, während die obern Wasserschichten, die ja beim Eintritt von Luft durch den Hahn F bereits wieder gewisse Luftmengen aufnehmen mussten, in A zurückblieben. Durch die geschilderte Anordnung erreichten wir, dass die in B hineinstürzende Wassermenge sofort von einem Sauerstoffstrom von gemessener Geschwindigkeit passiert, und ferner, dass Gas und Flüssigkeit durch den Rührer mit bekannter Tourenzahl vermischt wurden. Im Augenblicke des Hineinstürzens des Wassers in B wurde eine Stoppuhr in Tätigkeit gesetzt, und es galt nun, die Flüssigkeit, nachdem sie eine bestimmte Zeit der Einwirkung von Gas und Rührung ausgesetzt gewesen, auf ihren Sauerstoffgehalt zu untersuchen. Dazu wurde zu gewünschter Zeit der Rührer b abgestellt, die Austrittsöffnung des Sauerstoffs aus dem Gefäss B geschlossen und durch den dadurch sofort entstehenden Überdruck durch ein bis zum Boden von B reichendes Glasrohr a Flüssigkeit in eine kleine, mit zwei Hähnen versehene Pipette von bekanntem Inhalt hineingepresst. Der Sauerstoffgehalt dieses Pipetteninhalts wurde nach der Methode von Winkler[1]) mit Jod und Thiosulfat bestimmt.

Tabelle 38.

t	p	ξ	
0	—	—	G : 23
$^1/_2$	85	3·78	N : 5000
$^1/_2$	86·1	3·94	
1	97·5	3·68	
	Mittel	3·8	

Tabelle 39.

t	p	ξ	
3	23·8	0·09	G : 3
5	29·5	0·07	N : 500
	Mittel	0·08	

Tabelle 38 enthält derartig ausgeführte Messungen, bei denen die Gasgeschwindigkeit und die Rührgeschwindigkeit die gleichen waren, wie bei unsern Hauptversuchen. Es bedeuten hier: t die Zeit in Minuten, welche das Wasser unter der Wirkung des Sauerstoffstroms und der Rührung in dem Gefäss V verweilte, p den Sauerstoffgehalt der Proben, ausgedrückt in Prozenten der Sättigung, ξ die Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit. Man ersieht aus dieser Tabelle, dass unter den maximalen Geschwindigkeitsbedingungen bereits nach einer halben Minute ein Sättigungsgrad von etwa 85% sich einstellt, während nach

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2843 (1888).

einer Minute schon nahezu Sättigung erreicht ist. Tabelle 39 enthält noch zwei Versuche mit geringer Rühr- und Gasgeschwindigkeit, in denen sich ein bedeutend langsamerer Gang des Sättigungsvorgangs ausspricht. Die Konstante ξ ist berechnet unter der Annahme[1]), dass der Vorgang der Gasauflösung sich durch eine Gleichung der Form:

$$\frac{dc'}{dt} = \xi(C - c')$$

darstellen lässt, wobei C die Sättigungskonzentration ist, c den Gehalt zur Zeit t, und ξ eine Konstante bedeutet, welche dem Diffusionskoeffizienten des Gases proportional ist[2]).

Durch gleichzeitige Anwendung der Geschwindigkeitsmessungen bei unsern Hauptversuchen, sowie der zuletzt berichteten Messungen über Gasauflösung sind wir nun imstande, annähernd zu berechnen, wie gross die Konzentration des gelösten Wasserstoffs in den verschiedenen Phasen der Reaktion gewesen sein muss. Zu diesem Zwecke betrachten wir ein kurzes Zeitintervall dt zu Beginn eines der Hauptversuche, bei denen wir bereits zum Anfang der Reaktion für K_1 den Wert 0·00127 gefunden haben. Wir sehen davon ab, dass bei unsern Versuchen der Wert für K_1 bis zum Schlusse der Reaktion konstant blieb, und nehmen für die folgende Ableitung nur an, das K_1 während des betrachteten kurzen Zeitintervalls dt konstant bleiben soll. Entsprechend unserer frühern Gleichung (3):

$$K_1 = kc'$$

muss dann auch in diesem kurzen Zeitintervalle c', die Konzentration des Wasserstoffs, konstant bleiben, und es ist unsere Aufgabe, zu entscheiden, welchen numerischen Wert dieses c' besitzt. Damit c' in dem Zeitintervalle dt konstant bleibt, muss die in dieser Zeit durch die Reaktion mit Permanganat verbrauchte Wasserstoffmenge der durch Diffusion und Rührung nachgelieferten gleichgesetzt werden.

Die in dem Zeitintervall dt durch chemische Reaktion verschwindende Permanganatmenge ist:

$$dc = Kcdt.$$

Nehmen wir an, dass, entsprechend dem chemischen Gesamtvorgange, bei dem das siebenwertige Mangan des Permanganats in das vierwertige Mangan des Braunsteins übergeführt wird, ein Verbrauch von 3 Molen

[1]) Die Gültigkeit einer solchen Formel bei der Auflösung der Gase geht aus der Arbeit von C. Bohr [Wied. Ann. 68, 500 (1899)] hervor.

[2]) Siehe W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 47, 56 (1904) und Brunner, ebenda 51, 494 (1905).

Wasserstoff auf 2 Mole Permanganat stattfindet, so ist die während dt verbrauchte Wasserstoffmenge gleich:

$$^3/_2 Kcdt \tag{12}$$

zu setzen. Die durch Nachsättigung im Intervalle dt in die Lösung hineinkommende Wasserstoffmenge berechnet sich nach unsern obigen Ausführungen zu:

$$dt\xi(C-c').$$

Dies gibt, wenn man c' die gesuchte Wasserstoffkonzentration in Prozenten (P) der Löslichkeit c ausdrücken will:

$$\left(\frac{100-\mathrm{P}}{100}\right)C\xi dt. \tag{13}$$

Die Gleichsetzung der Ausdrücke (12) und (13) führt zu:

$$^3/_2 Kcdt = \frac{100-P}{100}C\xi dt$$

und durch Umformung:

$$100-P = \frac{150\,c_0\,K}{\xi C}. \tag{14}$$

Setzen wir in diese Formel unter Heranziehung eines unserer Hauptversuche (z. B. Tabelle 9) für c die dort angewandte molare Permanganatkonzentration zu Anfang des Versuchs $c = 0{\cdot}02391$, für K_1 0·001273, für ξ 3·8, den für Sauerstoff erhaltenen Wert, und endlich für C die Löslichkeit des Wasserstoffs in reinem Wasser bei der Versuchstemperatur, ausgedrückt in Molen pro Liter 0·000779, ein, so erhalten wir für:

$$P = 96{\cdot}45.$$

Bei dieser Berechnung ist noch vollkommen ungerechtfertigt das Einsetzen des aus der Auflösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff ermittelten Werts für ξ. Auf Grund der oben betonten Proportionalität von ξ mit dem Diffusionskoeffizienten des betreffenden Gases würde sich für Wasserstoff der Wert $\xi = 10{\cdot}5$ ergeben, wenn wir für die beiden Gase die von Hüfner[1]) bestimmten Werte der Diffusionskoeffizienten einsetzen. Mit diesem ξ-Wert berechnet sich dann der Prozentgehalt P zu 98·72.

Damit haben wir auf einem neuen, unabhängigen Wege nachgewiesen, dass bei unsern Geschwindigkeitsversuchen bereits in den ersten Phasen des Reaktionsablaufs die Konzentration des dauernd gelöst vorhandenen Wasserstoffs ganz nahe dem Sättigungswerte liegt. Halten wir dieses Ergebnis zusammen mit unsern frühern Vorstellungen, die

[1]) Wied. Ann. **60**, 134 (1897).

wir auf Grund des Einflusses der Gas- und Rührgeschwindigkeiten gewonnen haben, und erinnern wir uns endlich nochmals der Tatsache, dass der gemessene Vorgang den den chemischen Reaktionen eigenen Temperaturkoeffizienten besass, so scheint es uns zweifellos, dass unsere Geschwindigkeitsmessungen den Ablauf der homogenen chemischen Primärreaktion in der Lösung darstellen.

Nachdem wir nun für die Versuche mit sehr grosser Rühr- und Gasgeschwindigkeit nachgewiesen haben, dass wir experimentell imstande sind, in unserm Falle den ausschliesslich von der Gasdiffusion abhängigen ersten Prozess des hier untersuchten Gesamtvorgangs derart schnell zu gestalten, dass wir ausschliesslich den Zeitverlauf des sich daran anschliessenden chemischen Prozesses messen können, ist es von Interesse, sich darüber klar zu werden, in welcher Weise die so geschaffenen Verhältnisse sich verändern müssen, sobald infolge unvollkommener Rührung und Durchmischung auch die Diffusionsverhältnisse bei dem zeitlichen Verlauf eine wesentliche Rolle zu spielen beginnen. Wir müssen uns indes hier auf einige Andeutungen beschränken, einerseits weil diese Frage dem eigentlichen Zwecke unserer Arbeit, der Aufklärung der chemischen Reaktion, fern liegt, und uns deshalb die notwendigen experimentellen Unterlagen, nämlich zahlreiche Versuche, bei geringen Geschwindigkeiten, fehlen, anderseits, weil eine allgemeine Behandlung des Problems wenig aussichtsreich scheint. Wenn Gas- und Rührgeschwindigkeiten allmählich etwas unter die von uns angewandten Maximalwerte sinken, so wird man in gleicher Weise, wie wir dies in unsern Hauptversuchen oben gezeigt haben, aus kinetischen Versuchen die chemisch verbrauchten Wasserstoffmengen und aus Gassättigungsversuchen, die durch Diffusion nachgelieferte Wasserstoffgasmenge berechnen und damit den Einfluss feststellen können, den die Gasdiffusion auf die beobachteten zeitlichen Verhältnisse gewinnt. Diese Behandlungsweise enthält indessen die Annahme, dass die chemische Reaktion in der ganzen Reaktionslösung mit einer Permanganat- und Wasserstoffkonzentration sich abspielt, die zwar mit der Zeit veränderlich, aber vom Orte unabhängig sind; die letztere Annahme ist aber, sobald Diffusionsvorgänge eine Rolle spielen, nicht mehr statthaft, sie darf nur dann annäherungsweise benutzt werden, wenn das Diffusionsgefälle ein sehr geringes ist. So haben wir oben gezeigt, dass bei unsern Versuchen mit grosser Gas- und Rührgeschwindigkeit bereits vom Beginn der Reaktion an eine Wasserstoffkonzentration entsprechend etwa 98% der Sättigung herrschen muss; nehmen wir nun nach der Nernstschen Theorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit an, dass an der Grenze

zwischen Gasblasen und Reaktionsflüssigkeit Sättigung an Gas herrscht, so wird das höchste Diffusionsgefälle, das überhaupt auftreten kann, etwa 2% der Gaskonzentration der ganzen Lösung betragen, und der Fehler wird verschwindend sein, wenn wir diese Diffusionsschichten überhaupt vernachlässigen und die Konzentration der reagierenden Stoffe als vom Orte unabhängig betrachten.

Sobald nun aber Gas- und Rührgeschwindigkeit so weit sinken, dass man aus den dann gewonnenen niedrigen Werten der Konstanten schliessen muss, dass jetzt die Wasserstoffkonzentration von dem Sättigungszustand weit entfernt ist, so ist eine Vernachlässigung des Diffusionsgefälles von der Grenzschicht der Gasblasen in das Innere der Lösung, hinein nicht mehr statthaft. Jetzt wird die chemische Reaktion nicht mehr mit Konzentrationen, die vom Orte unabhängig sind, sich abspielen, sondern wir werden an der Grenze der Gasblasen Gassättigung und damit verhältnismässig schnelle Reaktion, im Schosse der Lösung eine nahezu konstante, von der Sättigung weit abliegende Gaskonzentration und damit langsame Reaktion haben. Welcher Teil des gemessenen chemischen Gesamtumsatzes sich nun in den Diffusionsschichten abspielt, welcher Teil in der übrigen Lösung, hängt, bei einer verhältnismässig langsamen chemischen Reaktion, wie der unserigen, in erster Linie von der Dicke jener Diffusionsschicht und weiter sowohl von der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in die Lösung hinein, wie von jener des Permanganats nach der Gasgrenze ab.

Solange man nun annehmen will, dass diese Diffusionsschichten auch bei Gas- und Rührgeschwindigkeit, die unterhalb unserer Maximalgeschwindigkeiten liegen, noch sehr klein sind, kann man die ganzen chemischen Umsätze in diesen Diffusionsschichten vernachlässigen und, wie wir das oben in unserm Falle getan haben, den Fall behandeln unter der Annahme, dass die Konzentrationen innerhalb der Lösung vom Ort unabhängig sind. Sobald man aber bei sehr geringer Geschwindigkeit den Diffusionsschichten messbare Dimensionen zugesteht, ist eine allgemeine Behandlung nur dann möglich, wenn man über die Dicke dieser Diffusionsschichten ganz bestimmte Annahmen macht. Derartige Annahmen aber für den Fall zu machen, dass ein Gas in einer Flüssigkeit verhältnismässig langsam aufsteigt, während gleichzeitig die einzelnen Gasblasen in ganz unkontrollierbarer Weise durch einen Rührer zerteilt werden, so dass sich damit die Grösse der heterogenen Trennungsfläche dauernd ändert und dazu noch in hohem Masse von der Rührgeschwindigkeit abhängig ist, schien uns kaum zu einem befriedigenden Resultat zu führen, so dass wir davon Abstand genommen haben,

quantitativ die Rolle aufzuklären, die die Diffusionsvorgänge bei unserm Prozesse spielen, sobald wir die Anwendung genügender Geschwindigkeiten versäumen.

Betrachtung der gewonnenen Ergebnisse.

Das Ergebnis der mitgeteilten kinetischen Messungen, wonach ein Molekül Permanganat mit einem einzigen Molekül gelösten Wasserstoffs primär mit messbarer Geschwindigkeit in Reaktion tritt, führt unmittelbar zu der Auffassung, dass bei diesem Vorgang ein fünfwertiges Mangan als Zwischenprodukt entstehen muss, dass aber diese Verbindung nur ganz vorübergehend auftritt und sofort in sehr schnell verlaufender Folgereaktion durch Wasserstoff weiter reduziert wird zu den analytisch nachweisbaren Endprodukten, den sich ausscheidenden Manganoxyden. In dem schnellen Verschwinden einer solchen fünfwertigen Zwischenstufe spricht sich die viel grössere Unbeständigkeit derselben gegenüber dem siebenwertigen Mangan des Permanganats aus. Diese Eigenschaft jener Zwischenstufe gestattet nun weiter, eine mögliche Erklärung zu geben für den Unterschied, den der gesamte Vorgang der Permanganatreduktion in saurer und alkalischer Lösung aufweist. Wir können nämlich verschiedene Analogien zur Begründung der Vorstellung heranziehen, dass die relative Beständigkeit einer solchen Stufe in alkalischer Lösung grösser als in saurer sein wird. Handelt es sich nun, wie bei einem fünfwertigen Mangan sicherlich glaubhaft ist, um einen Stoff, dessen Sauerstoffspannung sehr bedeutend ist, so wird leicht verständlich, dass wir in saurer Lösung spontanen Zerfall der entstehenden fünfwertigen Stufe unter Freiwerden von Sauerstoff beobachten, während wir in alkalischer Lösung die fünfwertige Stufe nur durch die Einwirkung des Wasserstoffs, aber nicht durch freiwillige Sauerstoffabspaltung in die niedrigere Stufe übergehen sehen. Es sei zur Analogie erinnert an die Eisensäure, welche nur in starkem Alkali, also wohl als undissociiertes Natriumsalz beständig ist, in schwachem Alkali — also als Ion — allmählich und beim Ansäuern (undissociierte Eisensäure) momentan unter Sauerstoffabgabe sich freiwillig in die dreiwertige Stufe des Eisens verwandelt. Es sei weiter erinnert an die grosse Beständigkeit des Manganats in Alkali und an seine Unbeständigkeit beim Ansäuern, wenngleich hier als Verschiedenheit der Umstand auftritt, dass beim Ansäuern nicht Sauerstoff frei wird, wie beim eisensauren Salz feststeht und für unsern Fall beim fünfwertigen Mangan angenommen wird, sondern die höhere Oxydationsstufe (Permanganat) neben den niedrigern sich befindet. Solcher Fälle lassen sich noch mehrere an-

geben. In diesem Licht betrachtet, bietet der Umstand nichts auffallendes, dass bei der Reduktion des Kaliumpermanganats durch Wasserstoff freier Sauerstoff erscheint, wenn wir in saurer Lösung arbeiten, und dass diese Sauerstoffmenge wesentlich grösser ist, als wenn man angesäuertes Permanganat sich selbst überlässt. Übrigens möchten wir nicht darauf Gewicht legen, das fünfwertige Mangan als eine Verbindungsstufe zu bezeichnen, welche freiwillig in unmittelbarer Art Sauerstoff abgibt. Es könnte auch so etwa sein, dass diese fünfwertige Stufe unter Abspaltung von Wasserstoffsuperoxyd in eine niedrigere übergeht, etwa wie Carosche Säure in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt, und dass dieses Wasserstoffsuperoxyd dann, sei es durch katalytischen Zerfall, sei es durch Einwirkung auf Permanganat, oder auf eine andere geeignete höhere Oxydationsstufe des Mangans den gasförmigen Sauerstoff hervorbringt. Dieser kompliziertere Mechanismus würde mit dem einfachern, der zuvor erläutert wurde, auf dasselbe hinauskommen, sobald nur angenommen wird, dass seine Betätigung auf die sauren Lösungen beschränkt ist, während in der alkalischen Lösung die fünfwertige Stufe so weit beständig ist, als sie nicht der weitern Reduktion durch den Wasserstoff verfällt.

Weiter bildet das gewonnene Resultat eine neue Stütze für die Auffassung, dass die meisten, wenn nicht alle chemischen Reaktionen, die auf Grund der stöchiometrischen Umsatzverhältnisse die Beteiligung einer grössern Anzahl von Molekülen verlangen, in einer Reihe von Teilprozessen sich abspielen, bei denen stets nur höchstens zwei Moleküle miteinander in Reaktion treten. Während nun beim Permanganat als Zwischenstufe eine Manganverbindung angenommen werden muss, deren Wertigkeit zwischen derjenigen der Ausgangs- und der Endstufe liegt, wäre es von Interesse, einen Fall zu untersuchen, bei dem z. B. gasförmiger Wasserstoff auf einen Körper reduzierend einwirkt, dessen Wertigkeit sich dabei nur um eine Valenz verringert (z. B. Reduktion eines einwertigen Metallsalzes zu Metall). Würde in solchem Falle wiederum ein Wasserstoffmolekül mit einem Molekül des zu reduzierenden Stoffs zusammentreten, so müsste als Zwischenstoff etwa ein durch Anlagerung von Wasserstoff gebildetes Produkt entstehen, das ganz analog wäre den bei der Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff nach Engler sich bildenden Peroxyden.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden die folgenden Ergebnisse gewonnen:

1. Es wurde eine Versuchsanordnung ausgearbeitet, welche gestattet,

Lösungen mit einem Gase derart vollkommen zu durchmischen, dass diese Lösungen dauernd mit dem Gase nahezu gesättigt sind, auch wenn ein verhältnismässig schneller Verbrauch des Gases durch chemische Reaktion stattfindet.

2. Durch Zusammenbringen von reinem gasförmigen Wasserstoff und Permanganatlösungen wurde nachgewiesen, dass ein Molekül Kaliumpermanganat primär mit Wasserstoff in Reaktion tritt.

3. Ein Ersatz des reinen Wasserstoffs durch verschieden zusammengesetzte Mischungen von Wasserstoff und Stickstoff ergab, dass die untersuchte Reaktion auch in bezug auf die Anzahl der beteiligten Wasserstoffmoleküle von der ersten Ordnung ist.

4. Die obigen Ergebnisse führten zu der Annahme, dass bei der Reaktion ein fünfwertiges, sehr leicht reduzierbares und schnell zersetzliches Mangansalz als Zwischenprodukt entsteht.



Photogravure Bruckmann

Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig

Jacobus Henricus van't Hoff †.

Im November 1899 schrieb ich gelegentlich des 25jährigen Doktorjubiläums, zu dem sich die Freunde und Schüler van 't Hoffs in seiner Vaterstadt Rotterdam versammelt hatten: „Nicht als Abschluss der unvergleichlich glänzenden und erfolgreichen Laufbahn, die er zurückgelegt hat, sondern als gern ergriffener Anlass, einen prüfenden Blick über das Erreichte zu werfen, soll uns dieser Tag gelten. Wer möchte zu sagen versuchen, wohin uns unser Jubilar noch voranschreiten wird, welche Dunkelheiten er erhellen, und welche Hilfsmittel der Forschung er uns an die Hand geben wird, da er in rüstiger Manneskraft vor uns steht und von der dauernden Lust am Schaffen, die ihn beseelt, uns immer neue Zeugnisse gibt?"

Von dem neuen Vierteljahrhundert, das wir damals alle für ihn zuversichtlich erhofften, und an dessen Ende wir die Zeichen des Dankes und der Liebe erneuern wollten, mit denen wir das erste abgeschlossen hatten, ist uns wie ihm nur ein geringer Bruchteil vergönnt geblieben. Wenige Jahre später traten die ersten Zeichen jener schleichenden Krankheit auf, der er so früh zum Opfer gefallen ist, und bereits vor einigen Jahren mussten wir Wochen und Monate tiefster Sorge durchleben, als ein schwerer Anfall uns erkennen liess, dass ein der leidenschaftlichen Arbeit um das höchste Gut der Menschheit, die reine Wissenschaft, gewidmetes Leben dadurch keineswegs eine Immunität gegen die Leiden gewinnt, welche ein jedes Menschenleben, sei es hoch oder gering, von der Tiefe her bedrohen. Ja, wir werden umgekehrt sagen müssen: schöpferische Arbeit in der Wissenschaft ist eine Beschäftigung, der sich die Menschheit als Ganzes bisher am wenigsten angepasst hat, die daher ganz besonders hohe Ansprüche an den Organismus stellt und sich ganz besonders leicht der Lücken und Unvollkommenheiten bemächtigt, die sich in unserer Rüstung gegen die unaufhörlich heranschleichende oder heranstürmende Zerstörung finden.

Es ist hier noch nicht der Ort, um ein abgeschlossenes Bild von dem Lebenswerk des dahingeschiedenen Forschers zu geben. Dieses ist viel zu gross und umfassend, um auf einigen Seiten gekennzeichnet zu werden. Nur einige Worte, um das im van 't Hoff-Jubelbande (**31**, 1899)



Photogravure Bruckmann

Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig

Jacobus Henricus van't Hoff †.

Im November 1899 schrieb ich gelegentlich des 25jährigen Doktorjubiläums, zu dem sich die Freunde und Schüler van 't Hoffs in seiner Vaterstadt Rotterdam versammelt hatten: „Nicht als Abschluss der unvergleichlich glänzenden und erfolgreichen Laufbahn, die er zurückgelegt hat, sondern als gern ergriffener Anlass, einen prüfenden Blick über das Erreichte zu werfen, soll uns dieser Tag gelten. Wer möchte zu sagen versuchen, wohin uns unser Jubilar noch voranschreiten wird, welche Dunkelheiten er erhellen, und welche Hilfsmittel der Forschung er uns an die Hand geben wird, da er in rüstiger Manneskraft vor uns steht und von der dauernden Lust am Schaffen, die ihn beseelt, uns immer neue Zeugnisse gibt?"

Von dem neuen Vierteljahrhundert, das wir damals alle für ihn zuversichtlich erhofften, und an dessen Ende wir die Zeichen des Dankes und der Liebe erneuern wollten, mit denen wir das erste abgeschlossen hatten, ist uns wie ihm nur ein geringer Bruchteil vergönnt geblieben. Wenige Jahre später traten die ersten Zeichen jener schleichenden Krankheit auf, der er so früh zum Opfer gefallen ist, und bereits vor einigen Jahren mussten wir Wochen und Monate tiefster Sorge durchleben, als ein schwerer Anfall uns erkennen liess, dass ein der leidenschaftlichen Arbeit um das höchste Gut der Menschheit, die reine Wissenschaft, gewidmetes Leben dadurch keineswegs eine Immunität gegen die Leiden gewinnt, welche ein jedes Menschenleben, sei es hoch oder gering, von der Tiefe her bedrohen. Ja, wir werden umgekehrt sagen müssen: schöpferische Arbeit in der Wissenschaft ist eine Beschäftigung, der sich die Menschheit als Ganzes bisher am wenigsten angepasst hat, die daher ganz besonders hohe Ansprüche an den Organismus stellt und sich ganz besonders leicht der Lücken und Unvollkommenheiten bemächtigt, die sich in unserer Rüstung gegen die unaufhörlich heranschleichende oder heranstürmende Zerstörung finden.

Es ist hier noch nicht der Ort, um ein abgeschlossenes Bild von dem Lebenswerk des dahingeschiedenen Forschers zu geben. Dieses ist viel zu gross und umfassend, um auf einigen Seiten gekennzeichnet zu werden. Nur einige Worte, um das im van 't Hoff-Jubelbande (**31,** 1899)

gegebene Lebensbild wenigstens dem äussern Rahmen nach zu ergänzen, seien hier nachgetragen.

An den äussern Verhältnissen des Forschers hat sich seit jener Zeit nichts verändert. Die ausgezeichnete wissenschaftliche Stellung in Berlin gewährte ihm volle Freiheit zur Durchführung seiner Forschungen über die ozeanischen Salzablagerungen, und er erlebte das seltene Glück, diese äusserst umfassende Untersuchung nicht nur zu Ende zu führen, sondern auch das weitere, was er auf diesem Gebiete noch zu arbeiten voraussah, was aber mit gutem Vertrauen in jüngere Hände gelegt werden konnte, einer von ihm organisierten Gesellschaft übergeben zu können. Und zwischen jenem Krankenlager, das ihn dem Tode so nahe brachte, und seinem letzten, von dem er sich nicht mehr erheben sollte, liegen die Anfänge einer neuen, gross angelegten Arbeit, von der er nur die ersten Mitteilungen an die Öffentlichkeit hat gelangen lassen können.

Dieser Plan zeigt uns ein erneutes Aufflammen seines schöpferischen Geistes. War die eben abgeschlossene Arbeit im wesentlichen die Durchführung eines Gedankes gewesen, den er bereits in seinem Werke über die chemische Dynamik ausgesprochen hatte, nämlich der Theorie der kondensierten Systeme, so greift er hier ein ganz neues Feld an, nämlich das ungeheure Problem der Bildung organischer Substanz im Pflanzenkörper unter dem Einflusse und auf Kosten der strahlenden Energie der Sonne. Mit welcher Feinheit und mit welcher innern Freude legte er mir vor Jahr und Tag die wissenschaftlichen Leitgedanken dar, die er hier zu verfolgen gedachte! Schon waren alle Vorbereitungen getroffen, um die Arbeit durchzuführen: ein chemisches Laboratorium war neben dem natürlichen Laboratorium eines Pflanzengartens angelegt worden. Durch das Fernbleiben von den körperlichen und geistigen Beanspruchungen der Grossstadt, durch die Einwirkung von Luft und Licht im Freien sollte den Bedürfnissen des geschwächten Organismus Rechnung getragen werden — es war vergeblich!

Wir aber werden lange Zeit brauchen, um uns die ganze Grösse unseres Verlustes zum Bewusstsein zu bringen.

März 1911. Wilhelm Ostwald.

Über die Verwendung von Silberfluoridlösungen im Silbercoulometer.

Von

Kurt Eisenreich.

(Mit einer Einleitung von **F. Foerster.**)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 2. 11.)

Einleitung. Das Silbercoulometer und seine Theorie.

1. Die Kenntnis des Silbercoulometers bis zu der Untersuchung von Th. Richards.

Das Silbercoulometer besitzt, wie F. und W. Kohlrausch[1]) schon vor längerer Zeit hervorgehoben haben, für genaue elektrochemische Messungen von Strommengen gegenüber andern ähnlichen Instrumenten den Vorzug des hohen Äquivalentgewichtes und der geringen chemischen Angreifbarkeit des Silbers. Daneben hat es für den praktischen Gebrauch die Mängel, dass das Silber aus der meist benutzten Silbernitratlösung in einzelnen locker an der Kathode haftenden Kristallen sich niederschlägt, und dass selbst das reinste Silber an der Anode sich nicht löst, ohne einen „Schlamm" zurückzulassen. Um diese Erscheinungen tunlichst unschädlich zu machen, hat Poggendorff als Kathode ein zugleich zur Aufnahme des Elektrolyten dienendes Hohlgefäss, einen Tiegel, bzw. eine Schale aus Platin angewandt und die von oben eintauchende Silberanode mit einer den Anodenschlamm zurückhaltenden Schutzhülle „aus feinem Zeug oder Fliesspapier oder mit einem kleinen Tonzylinder" umgeben[2]).

Bei den ersten genauen Untersuchungen, welche F. und W. Kohlrausch[3]) in den Jahren 1881 und 1883 über das elektrochemische Silberäquivalent des Coulombs ausgeführt haben, sind sie von dieser Vorkehrung nicht unerheblich abgewichen. In dem Bestreben, organische Stoffe der Silberlösung fernzuhalten, benutzten sie meist eine Anordnung (Becher-

[1]) Pogg. Ann. **149**, 170 (1873).

[2]) Nach Wiedemanns Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, S. 479—480. Die Originalstelle konnte ich nicht auffinden.

[3]) Wied. Ann. **27**, 1 (1886).

coulometer[1]), bei der unter der stabförmigen Anode ein Glasbecherchen aufgehängt war, welches mit Hilfe von drei angeschmolzenen Glasstützen auf dem Rande des als Kathode dienenden Platintiegels auflag. Daneben wurden Coulometer verwendet, bei denen Anode und Kathode als senkrecht stehende Bleche in zwei besondern, nur durch ein Heberrohr miteinander verbundenen Bechern standen (Hebercoulometer), oder bei denen Anode und Kathode als senkrecht gestellte Bleche in das gleiche Gefäss tauchten, unter der letztern aber ein besonderes Becherchen angebracht war, um abfallendes Silber zurück- und vom Anodenschlamm fernzuhalten (Becherglascoulometer). Die mit diesen verschiedenen Formen gewonnenen Resultate stimmten innerhalb weniger Zehntausendstel untereinander überein und erwiesen sich auch als unabhängig davon, ob der Elektrolyt 20, 30 oder 40% $AgNO_3$ enthielt. Es ergab sich so, dass ein Coulomb 1·1183 mg Ag niederzuschlagen vermag.

Zum Unterschiede von diesen Untersuchungen benutzten Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick[2]) bei ihrer mit jener etwa gleichzeitigen Feststellung des Silberäquivalents des Coulombs Silbercoulometer, deren Kathoden Platinschalen waren, während mit Filtrierpapier umwickelte, horizontal angeordnete Feinsilberbleche als Anoden dienten. Zur Erlangung richtiger Gewichte der Silberniederschläge wurde es für zweckmässig gefunden, sie wiederholt mit heissem, dann mit kaltem Wasser zu waschen, sie dann bei 160° und schliesslich einige Minuten auf schwache Rotglut zu erhitzen. So ergab sich für den gleichen Strom dieselbe Silbermenge, ob der Elektrolyt eine neutrale Lösung von 15% $AgNO_3$ oder von 5 bis 10% $AgClO_3$ war, aber es zeigte sich auch schon, dass das Silberäquivalent nicht durchaus unabhängig von den Versuchsbedingungen war. Ein kleiner Zusatz von Silberacetat zum Elektrolyten, der das kathodische Silber glatter sich abscheiden liess, gab etwas zu schwere Silberniederschläge, da diese jetzt nicht mehr aus ganz reinem Silber bestanden wie in den oben erwähnten Fällen. Bedenklicher musste es erscheinen, dass bei 0° der gleiche Strom 0·04 bis 0·05% weniger als bei 50° und etwa 0·01% weniger als bei 15° niederschlug, und dass in den beiden, von Lord Rayleigh benutzten Platinschalen, deren Oberflächen sich wie 2 : 1 verhielten, in der grössern Schale gewöhnlich im Mittel 0·015% schwerere Niederschläge als in der kleinern erhalten wurden. Lord Rayleigh trug dem letztern Um-

[1]) Diese von denen der Autoren etwas abweichende, mir aber mit Rücksicht auf das Folgende zweckmässiger erscheinenden Bezeichnungen sollen weiter unten stets gebraucht werden.

[2]) Phil. Trans. **175**, 411 (1884).

stande nicht besonders Rechnung, sondern nahm stets das Mittel aus den Angaben der beiden Schalen.

Dass aber doch diese Unterschiede vielleicht keine zufälligen waren, ergab sich, als A. Schuster und A. W. Crossley[1]) diese Beobachtungen bestätigten. Da der Unterschied des Silbergewichts in beiden Schalen verschwand, als die Anoden, deren Grössenverhältnis vorher dem der Kathoden entsprach, gleich gemacht wurden, vermuten Schuster und Crossley seine Ursache in der verschiedenen Anodenstromdichte. Eine weitere Unsicherheit ergab sich, als sie vom gleichen Strome das Silber einmal im luftverdünnten Raume, das andere Mal an der Luft abscheiden liessen, denn dort wurden 0·043°/₀ mehr niedergeschlagen als hier. Da im reinen Sauerstoff um etwa den gleichen Betrag leichtere Silberniederschläge sich ergaben, ist der Schluss berechtigt, dass es die Gegenwart des Sauerstoffs ist, welche im Fliesspapiercoulometer die Menge des Silbers vermindert. Der vorerwähnte Unterschied der grossen und kleinen Kathodenschale blieb aber zu 0·011°/₀ auch im luftverdünnten Raume bestehen, auf ihn war also der Sauerstoff ohne nennenswerten Einfluss.

Die Veränderlichkeit des elektrochemischen Äquivalents des Silbers durch Berührung mit Luft wurde auch von J. E. Myers[2]) bestätigt. Mit der Kohlrauschschen Anordnung eines unter der Anode angebrachten Bechers arbeitend, fand er im Vakuum sogar 0·1°/₀, im reinen Stickstoff hingegen nur 0·05°/₀ mehr, in Kohlensäure aber 0·05°/₀ weniger Silber als in Luft. Doch sind seine Ergebnisse nicht ganz vertrauenerweckende, da er u. a. aus seinen Analysen schloss, dass der Anodenschlamm aus Silbersuperoxyd bestände, während J. W. Rodger und W. Watson[3]) gleich allen spätern Untersuchern ihn als metallisches Silber nachwiesen. Zum Unterschiede von Myers beobachtete J. F. Merill[4]) mit der Rayleighschen Apparatur unter Luft von etwa 100 Atmosphären Druck nur 0·01, ausnahmsweise 0·05°/₀ leichtere Silberniederschläge als unter 1 Atmosphäre, Unterschiede, die er als innerhalb der Fehlergrenzen seiner Arbeitsweise liegend erachtet.

Die Zahl der möglichen Fehlerquellen des Silbercoulometers war aber hiermit keineswegs erschöpft, wie die an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von K. Kahle[5]) ausgeführten, sehr sorgfältigen

[1]) Proc. Roy. Soc. **50**, 344 (1892).
[2]) Wied. Ann. **55**, 288 (1895).
[3]) Phil. Trans. **186**, A, 632 (1895).
[4]) Phys. Rev. **10**, 167 (1900).
[5]) Zeitschr. f. Instrumentenk. 18, 229 u. 267 (1898); Wied. Ann. **67**, 1 (1899).

Arbeiten lehren. Er hat hierbei zum erstenmal einen unmittelbaren Vergleich von Kohlrauschs und Rayleighs Arbeitsweise durchgeführt, indem er einerseits mit zwei Platintiegeln arbeitete, unter deren stabförmigen Anoden Glasbecherchen aufgehängt waren, andererseits mit einer flachen Platinschale, in deren oberem Teile eine runde, mit Filtrierpapier umhüllte Silberscheibe sich als Anode befand. Waren die beiden Platintiegel im gleichen Stromkreise hintereinander geschaltet, so stimmten die Gewichte der Silberniederschläge auf etwa 0·01% überein, während bei gleichzeitiger Benutzung von Tiegel und Schale, also Becher- und Fliesspapiercoulometer, sehr viel stärkere Abweichungen zwischen den beiden Silberniederschlägen hervortreten. In neun für den Vergleich gut geeigneten Versuchen war bei sechs der Niederschlag im Fliesspapiercoulometer der schwerere, während in den übrigen das Gegenteil eintrat.

Das von Lord Rayleigh vorgenommene, übrigens auch von F. und W. Kohlrausch benutzte, hier aber anscheinend nicht sehr lang ausgedehnte Auswaschen des Silberniederschlags mit heissem Wasser erkannte Kahle als einen Fehler, da dabei an der Luft kleine der Zeit proportionale Silbermengen gelöst wurden (0·1 bis 0·2 mg in 1 Stunde für Wasser von 80°): er vermied diese Massnahme freilich nicht, trug ihr aber durch eine am Ergebnis angebrachte kleine Korrektur Rechnung.

Der Silbernitratlösung, welche Kahle benutzte, fügte er oft die elektrolysierte Lösung wieder hinzu. Dann scheidet aus ihr der gleiche Strom an einer Platinkathode ein wenig kleinere Silbermengen ab als an einer zuvor mit Silber überzogenen. Wird ferner die gleiche Lösung häufiger im Silbercoulometer benutzt, so zeigten sich auf schon vorhandenem Silber allmählich immer schwerere Silberniederschläge für die gleiche Strommenge, und dieser Unterschied zwischen frischen und gebrauchten Lösungen konnte 0·1% des Silbergewichts erreichen. Er stieg meist verhältnismässig rasch im Laufe des Gebrauchs an, wenn dabei der Elektrolyt eine ganz schwach saure Reaktion (etwa 0·1-norm.) angenommen hatte. Dann können auch die kathodischen Silberniederschläge eine violettbraune, bei 30 bis 40° in Wasser verschwindende Färbung annehmen. Diese Beobachtungen waren schon früher von J. W. Rodger und W. Watson[1]) gemacht, welche auch fanden, dass ein Zusatz von Ag_2O zu einem gebrauchten Elektrolyten die Färbung und einen erheblichen Teil des Übergewichts des Kathodenniederschlags beseitigt. Kahle bestätigt dies, zeigt aber auch, dass Silberoxydzusatz in frischer Nitratlösung die Silbermenge um 0·05% vergrössert. Die hauptsäch-

[1]) A. a. O.

liche Ursache der beobachteten Unregelmässigkeiten erkennt er in Einwirkungen der Anodenlösung auf die kathodischen Vorgänge. Die gleiche Lösung, welche mit dem Bechercoulometer einen gefärbten, zu schweren Niederschlag gibt, liefert einen ungefärbten und leichtern, wenn die Anode sich in einem besondern, mit dem Kathodentiegel nur durch einen Heber verbundenen Becher befindet. Er erörtert dabei zum ersten Male die Möglichkeit, dass ähnlich wie an der Anode des Kupfercoulometers Cuproionen sich bilden, hier Silberionen entstehen, deren Wertigkeit geringer ist als die der gewöhnlichen Silberionen.

Für das Coulomb leitet Kahle aus einer grossen Reihe von Bestimmungen, die sich fast ausschliesslich auf das Bechercoulometer und auf möglichst frische Silbernitratlösung beziehen, den Äquivalentwert von 1·1183 mg *Ag* ab, also in bester Übereinstimmung mit F. und W. Kohlrausch.

2. Die Untersuchungen von Th. Richards und die daran sich anschliessenden Vergleiche des Fliesspapiercoulometers mit andern Formen des Silbercoulometers.

War durch diese Erkenntnisse das Silbercoulometer immer mehr in den Anschein eines für die feinsten Messungen nicht eben sehr sichern Instrumentes geraten, so bedeutete es einen grossen Fortschritt, als Th. Richards[1]), zusammen mit Heimrod und Collins den Nachweis erbrachten, dass die beobachteten Fehler dem Coulometer an sich nicht anhafteten, sondern dass nur die ungenügende Fernhaltung der Anodenlauge von der Kathode die Quelle der bisher gefundenen Mängel war. Insbesondere erwies sich eine Umhüllung der Anode mit Filtrierpapier als unzureichend, um das störende Übergreifen der Anodenvorgänge in die kathodischen Erscheinungen zu verhindern. Um dieses Ziel sicher zu erreichen, benutzte Richards den auch von Poggendorff angegebenen Weg, die Anode in eine kleine Tonzelle einzuschliessen, welche er in dem als Kathode dienenden Tiegel aufhing. Wenn diese naheliegende Vorkehrung bei den frühern Versuchen vermieden wurde, so war wohl ein Grund hierfür die berechtigte Besorgnis, dass ein Tondiaphragma im Silbercoulometer dessen Widerstand im Laufe der Elektrolyse stärker zu ändern vermag, als es zum Zweck der Vergleichung der coulometrisch bestimmten, mit der auf einem andern Wege gemessenen, dabei sorgfältig konstant zu haltenden Stromstärke erwünscht war. Für Richards aber wurde es zur Gewissheit, dass das Fliess-

[1]) Th. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 331 u. 336 u. ff. (1900); Th. Richards und G. W. Heimrod, ebenda 41, 302 (1902).

papiercoulometer fehlerhaft, und zwar zu hoch in seinen Angaben ist, als er mit einem solchen im Vergleich mit einem Kupfercoulometer das Atomgewicht des Kupfers um 0·064°/₀ niedriger fand als auf dem Wege der chemischen Analyse.

Eine erste Vergleichsreihe eines Fliesspapier- und eines Zellencoulometers, deren jedes einen etwa 120 ccm fassenden Platintiegel zur Kathode und einen 1 cm starken Silberstab als Anode besass, ergab für das erstere ein um 0·082°/₀ höheres Silbergewicht. Dieser Betrag ging in einer spätern Versuchsreihe auf 0·034°/₀ herab, und ein etwas grösserer Unterschied, 0·058°/₀, ergab sich beim Vergleich eines Fliesspapiercoulometers in der von Lord Rayleigh benutzten Form mit dem Richardsschen Zellencoulometer. Bei diesen Versuchen stellte es sich als völlig genügend heraus, den Silberniederschlag nur mit kaltem Wasser auszuwaschen, sofern diese Operation lange genug, die letzte Waschung über Nacht, vorgenommen wurde. Dieses ist nacher von Leduc und von Guthe nur bestätigt worden. Berücksichtigt man die gefundenen Abweichungen des Fliesspapiercoulometers, so stimmt nunmehr das nach dem Faradayschen Gesetz gefundene Atomgewicht des Kupfers sehr befriedigend überein mit dem auf rein chemischem Wege ermittelten.

Dass die Angaben des Zellencoulometers in der Tat die richtigen sind, erhellt daraus, dass auch ein Fliesspapiercoulometer mit ihm übereinstimmte, wenn die mit Filtrierpapier umhüllte Anode nicht aus Silber, sondern aus Zink bestand, bzw. daraus, dass ein Silbercoulometer, in welchem eine wagerecht angeordnete Drahtnetzkathode hoch über einer gar nicht irgendwie umhüllten Silberanode benutzt wurde, die gleichen Ergebnisse, wie das Zellencoulometer lieferte. Mit diesem blieben auch die vorerwähnten, für das Fliesspapiercoulometer von Richards nur bestätigten Störungen aus, wie die allmähliche Steigerung der Silbermenge aus öfter gebrauchten Lösungen oder der Unterschied zwischen Platin- und Silberelektroden oder der Einfluss des Luftsauerstoffs auf die niedergeschlagene Silbermenge. Es durfte also das Zellencoulometer als wesentlich zuverlässiger gelten, als das Fliesspapiercoulometer.

Richards hat auch zuerst eine eingehendere Theorie der von der Silberanode ausgehenden Störungen zu entwickeln versucht. Er geht dabei, und zwar ganz unabhängig, von der schon von Kahle vermutungsweise ausgesprochenen Ansicht aus, dass an einer Silberanode auch komplexe Silberionen ($Ag_2^{\cdot}$) entstehen, deren elektrochemisches Äquivalent höher ist, als das der gewöhlichen Silberionen. Auf diese theoretischen Überlegungen wird später näher einzugehen sein.

Wenn Richards auf Grund seiner Beobachtungen an dem von Lord Rayleigh bestimmten Silberäquivalent des Coulombs eine Korrektur anbringt, so ist das gewiss berechtigt. Das Gleiche gilt aber nicht für die Ergebnisse von F. und W. Kohlrausch und von Kahle, von denen die erstern überhaupt ohne Filtrierpapierumhüllung der Anoden, die letztern wenigstens für die massgebenden Bestimmungen fast ganz unter Ausschluss solcher Hüllen gewonnen waren. Wenn hierbei auch die an der Anode entstehende, allzu silberreiche Lösung von der Kathode vielleicht nicht völlig fernblieb, so gelangte doch die von der Anode herabsinkende schwere Lösung zuerst in das untergestellte Glasbecherchen und erst von hier durch allmähliche Diffusion in den Kathodenraum, also gewiss nicht so leicht und bei weitem nicht in solchem Masse wie im Fliesspapiercoulometer. War somit auch die Frage nach dem richtigen Werte des Silberäquivalents des Coulombs durch die Richardsschen Untersuchungen nicht unmittelbar gefördert, so war doch der Weg zur Vermeidung der erheblichsten Fehlerquelle des Silbercoulometers sicher erkannt.

Ein etwas retardierendes Moment in dieser Entwicklung der Erkenntnis brachten Arbeiten von A. Leduc[1]). Von der Tatsache ausgehend, dass bei der Elektrolyse von Silbernitratlösungen mit einer Platinanode an dieser Silbersuperoxyd und freie Salpetersäure entstehen, und letztere an der Kathode reduziert wird, also die Stromausbeute an Silber vermindern muss, glaubt er, dass diese Erscheinungen auch bei Benutzung von Silberanoden eintreten können, wenn an diesen die Stromdichte zu hoch wird. Das Auftreten freier Säure an Silberanoden hat er auch beobachtet, nicht aber angegeben, wie hoch dabei die anodische Stromdichte war. Er erklärt vielmehr deren Betrag schon als einen zu hohen, wenn er 0·2 Amp./qcm erreicht, und dies anscheinend nur auf Grund der Beobachtung, dass bei solcher Stromdichte ein Elektrolyt um 1 bis 2 g an Silber verarmt, wenn aus ihm 20 bis 30 g Silber niedergeschlagen sind. Es lässt sich aber nicht erkennen, wie weit er hierbei berücksichtigt hat, dass bei höherer Stromdichte von einer mit Filtrierpapier umgebenen Anode die an dieser auftretende konzentriertere Lösung ungenügend Gelegenheit hat, ihre Konzentration mit der übrigen Lösung auszugleichen. Um eine tunlichst kleine, möglichst unter 0·02 Amp./qcm bleibende anodische Dichte zu erhalten, breitet er um die Anode feinverteiltes Silber aus und hält es durch Umhüllen mit Filtrierpapier auf ihr fest. Mit dieser Anordnung erhält er sehr nahe, bis auf 0·005%, das gleiche Silberäquivalent, als wenn er die Kathoden-

[1]) Compt. rend. **135**, 23 u. 237 (1902); Journ. Phys. [4] **1**, 561 (1902).

lösung mit Silberoxyd sättigte, aber dann mit einer grössern anodischen Stromdichte, 0·2 Amp./qcm., arbeitet. Da er glaubt, dass die im letztern Falle an der Anode entstehende Säure vom Silberoxyd neutralisiert wird, während sie dort gar nicht gebildet wird, sieht Leduc die Übereinstimmung beider Ergebnisse als eine Stütze dafür an, dass das von ihm zu 1·1192 mg ermittelte elektrochemische Silberäquivalent richtig sei, und die früher gefundenen niedrigern Werte ungenau seien durch die bei ihrer Gewinnung aufgetretene anodische Säurebildung, eine freilich schon den Richardsschen Ergebnissen gegenüber sehr willkürliche Annahme[1]).

Dass sie keineswegs berechtigt ist, hatte sich schon bei etwa gleichzeitigen Untersuchungen von F. Mylius[2]) ergeben, der feststellte, dass an reinen Silberanoden überhaupt kein Silbersuperoxyd auftritt. Anderseits aber ergab sich, dass eine neutrale Lösung von Silbernitrat von Fliesspapier zwar anscheinend nicht verändert wird, aber durch Aufnahme dextrinartiger Stoffe aus dem Papier beim Stehen eine saure Reaktion annimmt.

Besonders eingehend wurde Leducs Irrtum von K. E. Guthe[3]) in einer im National Bureau of Standards in Washington ausgeführten Untersuchung dargetan. Guthe verglich folgende Formen des Silbercoulometers miteinander: 1. die Rayleighsche Form; Kathode Schale, Anode mit Filtrierpapier umhüllte Silberplatte, neutraler Elektrolyt; 2. ein Coulometer, dessen Elektrolyt über Ag_2O gestanden hatte, Kathode Schale oder Tiegel, Anode in einer Tonzelle, an deren Boden sich Silberoxyd befand; 3. die Richardssche Form; 4. eine Form mit Schalenkathode und Anode in einer Tonzelle, auf deren Boden sich Silberkristalle mit auf sie festgepresster Anode befanden; 5. die Leducsche Form. Von diesen ergab Form 1 am wenigsten konstante Werte des Silberäquivalents, während die andern alle weit gleichmässigere, für die einzelne Form um nicht mehr als 0·01% voneinander abweichende, Beträge lieferten. Beim Vergleich der einzelnen Formen zeigten 2. und 3.,

[1]) Wollte man die vorhandenen Differenzen darauf zurückführen, dass Leduc eine aus kristallisierter Silbernitratlösung hergestellte Lösung schwach sauer fand, so würde dies den ausdrücklichen Angaben von Lord Rayleigh oder von Kahle widersprechen, dass die von ihnen benutzten Lösungen neutral waren. Da anderseits eine anfangs neutrale Lösung während der Silberabscheidung auch neutral bleibt, müsste man ferner annehmen, dass die Säure durch Reduktion an der Kathode ganz verschwinden kann. Das würde aber dem Befunde von Kahle widersprechen, dass ein kleiner Säuregehalt während der Elektrolyse nicht verschwindet.

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **22**, 155—156 (1902).

[3]) Phys. Review **19**, 138 (1904).

in Bestätigung der Beobachtung Leducs, unter sich etwa gleiche Werte; anderseits stimmten 3. und 4. sehr gut überein, gaben aber um etwa 0·05% niedrigere Silberwerte als die andern drei Formen. Dieser Unterchied blieb für die gleiche Anode bestehen, während die Stromstärke zwischen 0·1 und 1·0 Amp. wechselte, und wurde nur bei den kleinsten Stromdichten etwas grösser; da anderseits bei 3. und 4. die anodische Stromdichte sehr verschieden, die kathodische aber etwa gleich war, ergibt sich einwandfrei, dass die anodische Stromdichte für die Angaben des Silbercoulometers innerhalb weiter Grenzen ohne Belang ist, solange man die Anodenlösung hinreichend von der Kathode fernhält. Dass diese Messungen auch die Ergebnisse von Richards bestätigen, folgt schon aus dem Gesagten. Sie ergänzen aber dessen Angaben noch durch den Nachweis, dass auch bei Benutzung von Tonzellen Fehler entstehen, wenn die Anodenlösung durch Diffusion die Kathodenlösung merklich zu verunreinigen vermag, sei es, dass die Elektrolyse bei zu kleiner Stromstärke allzu lange dauert (z. B. fünf Stunden)[1], sei es, dass durch mehrfache Benutzung der gleichen Anodenlösung die störenden anodischen Produkte zu stark sich anreichern. Dass diese aus komplexen Silberionen bestehen, glaubt auch Guthe. Sie können offenbar auch bei kleinen anodischen Stromdichten durch eine Fliesspapierhülle zur Kathode gelangen und müssen dann hier zu schwere Niederschläge geben. Merkwürdig, aber, wie wir sehen werden, nicht unerklärlich ist es, dass die durch gelöstes Silberoxyd veranlassten Fehler den im Fliesspapiercoulometer durch die Anodenflüssigkeit veranlassten sehr nahe gleich sind; darum aber beweist die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Coulometerformen noch nichts für die Richtigkeit ihrer Angaben und ebensowenig für Leducs Annahmen.

Eine Bestätigung des Richardsschen Befundes haben auch die Untersuchungen von W. Watson[2]) ergeben, bei denen ein Zellencoulometer nach Richards mit einem solchen von der Rayleighschen Form verglichen wurde. In diesem wurde eine verhältnismässig kleine Schale von 55 ccm Inhalt angewandt, während die aus reinem Silberblech bestehende Anode an ihren Ecken nach oben umgebogen und dann mit Filtrierpapier umhüllt wurde. In letzterer Anordnung wurden 0·026% Silber mehr als in der erstern niedergeschlagen.

[1]) Damit erklären sich wohl auch die Ergebnisse von L. H. Duschak und G. A. Hulett [Proc. Am. Electroch. Soc. **12**, 257 (1907)], welche bei fünfstündigen Versuchen und 0·3 Amp. mit dem Zellencoulometer an der Luft um 0·004—0·009% schwerere Silberniederschläge fanden als im Vakuum oder im Stickstoff, vgl. auch Fussnote S. 657.

[2]) Phil. Trans. **198**, 449 (1902).

In der gleichen Richtung liegen Ergebnisse von G. van Dijk[1]. Er benutzte teils eine halbkugelige Platinschale von 60 ccm, teils Tiegel von 40 ccm als Kathoden und stabförmige Anoden, welche im erstern Falle 2, im letztern 1·2 bis 1·0 cm im Durchmesser hatten und von Filtrierpapierhüllen umgeben waren, wie sie für den Soxhletschen Extraktionsapparat gebräuchlich sind, und die immer 2·2 cm im Lichten massen, also an den stärkern Anoden ziemlich dicht anlagen, zwischen sich und den dünnern Anoden aber einen nicht unbeträchtlichen Anodenraum freiliessen. Mit diesen beiden Fliesspapiercoulometern wurden ein Zellencoulometer nach Richards und ferner ein Heber- und ein Bechercoulometer nach Kohlrausch verglichen. Während das Hebercoulometer nur ein Mehrgewicht von 0·007 % über das Zellencoulometer aufwies, lag das Mittel der mit den Fliesspapiercoulometern erhaltenen Ergebnisse um 0·023 % höher als das des Zellencoulometers. Dabei zeigte sich aber, dass der Unterschied bei dem mit der Schale versehenen Fliesspapiercoulometer, also auch demjenigen mit eng anliegender Anodenhülle, grösser war als für die mit Tiegel und zugleich etwas weiterem Anodenraum; er betrug im erstern Falle im Mittel 0·028 %, im zweiten 0·020 %. Die Ergebnisse liegen also den von Richards erhaltenen um so näher, je mehr auch die dabei innegehaltenen Versuchsbedingungen den von Richards benutzten ähneln. Beim Vergleich des Kohlrauschschen Bechercoulometers mit dem Zellencoulometer kam wiederum in ersterem teils eine Schale, teils ein Tiegel zur Anwendung. Während im letztern Falle der Abstand der Ergebnisse nur 0·007 % zugunsten des Bechercoulometers betrug, zeigte im erstern das Bechercoulometer 0·014 % zu schwere Silberniederschläge. Den Grund der wechselnden Abweichungen erblickt auch van Dijk in der Einwirkung der Anodenlösung und dem wechselnden Masse, in welchem sie zur Kathode vordringen kann. Da in seinem Fliesspapiercoulometer mit Schale das Silber die Kathode gleichmässiger bedeckt als in dem mit kleinem Platintiegel versehenen, glaubt er, dass dort sich die Anodenlösung besser dem übrigen Elektrolyten beimischte als hier, und dass daher dort die Abweichungen grösser waren als hier — eine freilich nicht ganz überzeugende Anschauung. Allerdings scheint ihm auch, infolge zu langer Einwirkungszeit eine unmittelbare Einwirkung des Filtrierpapiers auf die Silberniederschläge vorhanden zu sein, da bei sehr lange (4 bis $5^3/_4$ Stunden) mit kleiner Stromstärke (0·12 Amp.) fortgesetzter Elektrolyse das Silber auf der Kathode des Fliesspapiercoulometers dunkler und rauher als gewöhnlich aussah, und

[1] Ann. d. Physik [4] **19**, 249 (1906).

jetzt dessen Mehrgewicht gegenüber dem im Zellencoulometer auf 0·06 % angestiegen war.

Ein weiterer Befund van Dijks, nach welchem er keinen die unvermeidlichen Versuchsfehler überschreitenden Unterschied im Silbergewicht finden konnte, gleichgültig, ob als Kathode anfangs reines Platin oder schon mit Silber überzogenes Platin diente, darf nicht als Widerlegung von Richards' Ergebnissen angesehen werden, weil ja bei van Dijks Versuchen die von der Anode herrührenden Fehler so wie so hinter denen bei Richards' Anordnung zurückblieben.

Unter Berücksichtigung der beobachteten Fehlerquellen ergab sich, dass 1 Coulomb der Betrag von 1·1180 mg Silber entsprach.

3. Die neuesten Kontrollen des elektrochemischen Äquivalents des Silbers.

In besonders umfassender und gründlicher Weise sind die von frühern Forschern beobachteten Fehlerquellen des Silbercoulometers von F. E. Smith, F. Mather und T. M. Lowry[1]) im englischen National Physical Laboratory in Teddington bei London einer erneuten Prüfung unterworfen worden.

Die von ihnen verglichenen Silbercoulometer waren die folgenden:

1. Ein Coulometer Rayleighscher Form mit Platinschale als Kathode, in welchem die Anodenzelle sich in einer Art Becher aus Filtrierpapier befand, dessen Falten erheblich über der Oberfläche des Elektrolyten durch Siegellack festgehalten wurden. Das Filtrierpapier bildete also keine die Anode fest umschliessende Hülle, sondern liess um sich herum einen Anodenraum, der anscheinend etwa so gross war wie der im Zellencoulometer. Die Gestalt der Schalen erlaubte, die Entfernung des Anodenraums vom Boden der Schale so gross zu machen, dass die austretende Anodenlösung sich mit dem Kathalyten vermischen konnte, die vom Auftreffen der schweren Anodenlösung am Grunde der Kathode sonst veranlasste „sternförmige" Silberabscheidung ausblieb, das Silber vielmehr ganz gleichmässig über die Kathode hin sich niederschlug.

2. Ein Zellencoulometer nach Richards; es bestand wiederum aus einer Platinschale, und die Tonzelle befand sich im obersten Teil des Elektrolyten. Nahe über ihrem ebenen Boden befand sich die stabförmige Anode.

3. Hebercoulometer, bei denen ein weiter Heber die Schalenkathode mit einem die Anode enthaltenden Becher verband; die Hebermündungen

---

[1]) Phil. Trans. **207**, **545** (1908).

waren entweder ganz frei, oder man liess eine von ihnen, bald auf der Kathoden-, bald auf der Anodenseite, in eine kleine Tonzelle tauchen.

4. Ein Coulometer, dessen Schale die Anode bildete, während als Kathode die Aussenseite einer kleinern, in den obern Teil der Zelle gehängten Schale diente.

Die als Kathoden benutzten Platinschalen hatten wechselnde Grösse und nahmen 100 bis 450 ccm Elektrolyt auf; bei der grossen Mehrzahl der Versuche wurden 300 bis 450 ccm Lösung angewandt. Die Anoden wurden vor jedem Versuch mit Silber elektrolytisch überzogen. Der Elektrolyt war meist 15%ige Silbernitratlösung und wurde vielfach aus mehrmals umkristallisiertem Salz hergestellt. Die Stromstärke betrug 1 Amp., und nahe an 7 g Silber wurden bei jedem Versuche niedergeschlagen. Häufig befanden sich mehrere Coulometer, sei es der gleichen, sei es wechselnder Art, im Stromkreise. Da aber stets die Stromstärke durch Vergleich des Spannungsabfalls über einen gegebenen Widerstand mit der E. K. des Kadmiumelements bestimmt wurde, sind die Ergebnisse aller Versuche sehr genau miteinander vergleichbar.

Es ergab sich, dass die mit den vorgenannten Formen des Silbercoulometers, also auch des Fliesspapiercoulometers in der angegebenen Form, gewonnenen Mittelwerte des elektrochemischen Äquivalents des Silbers innerhalb 0·001% untereinander übereinstimmten, während die Abweichung vom Mittel $\pm$ 0·002 bis 0·003% selten überstieg[1]).

Im Einklange hiermit steht es, dass Smith, Mather und Lowry für ihr Fliesspapiercoulometer das elektrochemische Silberäquivalent unabhängig davon fanden, ob das Silber auf Platin oder Silber niedergeschlagen wurde, oder ob der Niederschlag bei Atmosphärendruck oder stark vermindertem Drucke erhalten wurde. Ebenso war es unabhängig davon, ob die Kathode gross oder klein war, und ob die Anodengrösse so wechselte, dass hier die Stromdichte von 0·04 auf 1 Amp./qcm hinaufging; die von Guthe schon erbrachte Widerlegung der Leducschen Annahmen wird also völlig bestätigt. Endlich blieb im Rayleighschen Coulometer der bezeichneten Anordnung das Silberäquivalent unbeeinflusst, ob die Silbernitratkonzentration von 1·5 auf 50% gesteigert wurde, wobei im erstern Falle, der Form des Kathodenniederschlags zuliebe, mit kleiner Stromstärke, 0·1 Amp., gearbeitet wurde.

---

[1]) Wurde die Tonzelle des Zellencoulometers mit Salpetersäure gereinigt, so wurde auch nach langem Auswaschen mit Wasser das elektrochemische Silberäquivalent ein wenig zu niedrig gefunden, da bekanntlich eine gründliche Beseitigung der freien Säuren auf solche Weise unter Umständen nur sehr langsam zu erreichen ist.

Die von Lord Rayleigh wie auch von Richards beobachtete Steigerung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers bei erhöhter Temperatur konnte Smith mit seinen Mitarbeitern auch bei ihrem Fliesspapiercoulometer finden. Da hierbei aber das Papier sich stark dunkel färbte, hielten sie das Ergebnis für nicht ganz einwandfrei. Mit dem Hebercoulometer war dagegen der Temperatureinfluss fast verschwindend, wieder ein Zeichen dafür, dass auch diese Unsicherheit des Silbercoulometers von der Anode herrührt.

Die von andern Forschern, wie erwähnt, beobachtete Zunahme des elektrochemischen Silberäquivalents bei mehrfachem Gebrauche des gleichen Elektrolyten zeigte sich ebenfalls, erreichte aber erst beim fünften Versuche 0·01%, blieb also auch dann wesentlich hinter den früher beobachteten, bis zehnmal so gross gefundenen Fehlern zurück.

Zur Erzielung guter Ergebnisse ist völlige Neutralität des Elektrolyten gegen Lackmus durchaus erforderlich; manche im Handel vorkommenden, als rein bezeichneten Sorten von Silbernitrat genügen dem, andere sind durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser von anhaftender Säure oder von einem, zumeist von Überhitzung beim Schmelzen des Salzes herrührenden, Oxydgehalt zu befreien. War der Elektrolyt durch freie Salpetersäure etwa 0·01-normal, so wurde mit dem Fliesspapiercoulometer bald 0·01 bis 0·02% zu wenig, bald um 0·01% zu viel Silber gefunden, während der zehnte Teil dieser Säuremenge das Silbergewicht in mehrern Fällen um 0·01 bis 0·02% erhöhte, in andern fast unverändert liess. Die Unregelmässigkeit dieser zum Teil mit den Beobachtungen von Kahle übereinstimmenden Ergebnisse konnte noch nicht aufgeklärt werden. Andererseits wurde bestätigt, dass ein Gehalt der Silbernitratlösung an Silberoxyd (wie auch an Silbercarbonat oder Silberchlorid) zu schwere Silberniederschläge veranlasst, und dass Silberchlorat wie Silberperchlorat mit grosser Genauigkeit das gleiche elektrochemische Äquivalent des Silbers geben wie reine Nitratlösung. Mit grosser Sicherheit wird dessen Betrag zu 1·11827 mg Silber für 1 Coulomb ermittelt.

Die gute Übereinstimmung ihrer Ergebnisse untereinander und die sehr weitgehende Unabhängigkeit des gefundenen elektrochemischen Silberäquivalents von den Versuchsbedingungen glauben Smith, Mather und Lowry vor allem in der Reinheit ihres Silbernitrats und der Benutzung grosser Elektrolytvolumina erblicken zu dürfen, welch letzterer Umstand die etwa durch das Filtrierpapier hervorgerufenen Verunreinigungen des Elektrolyten auf kleiner Konzentration und somit von sehr geringem Einfluss hält, während früher vielfach das Verhältnis des Elektrolyten zur Papiermenge ein viel ungünstigeres war. Sie scheinen

also die aus dem Filtrierpapier in den Elektrolyten übergehenden Verunreinigungen als die Hauptquelle der vorher von andern gefundenen Unstimmigkeiten zwischen den verschiedenen Coulometerformen anzusehen. Etwa von der Anode herrührende Störungen erörtern sie auch; dabei lehnen sie auf Grund ihrer Versuche die Möglichkeit der Entstehung von Silbersuperoxyd an einer Silberanode ganz ab, in vollem Einklang mit Mylius' Ergebnissen. Anderseits konnten sie — im Gegensatz zu Richards — nicht nachweisen, dass die an der Anode entstehende Lösung in Berührung mit Silber von selbst Silber abzuscheiden vermag, doch sind hierin ihre Versuche in einem, wie wir sehen werden, sehr wesentlichen Punkte mit den Richardsschen nicht ganz vergleichbar, insofern bei ihnen ein weit grösseres Anodenvolumen vorlag als in den von Richards benutzten Tonzellen.

Das bei den Kohlrauschschen Untersuchungen benutzte Bechercoulometer kam bei diesen Versuchsreihen nicht zur Anwendung. Angesichts von van Dijks Befund kleiner Fehlerquellen an diesem Instrument war es von grosser Wichtigkeit, dass F. Kohlrausch[1]) die früher von ihm mit W. Kohlrausch benutzten Formen des Silbercoulometers einem erneuten eingehenden Vergleich unterzog. Er benutzte mehrere Bechercoulometer, deren Kathoden bald höhere, bald flachere Tiegel von etwa 50 ccm Inhalt, bald Tiegel von 18 ccm Elektrolytvolumen bildeten. Die entsprechend bemessenen Glasbecherchen waren so unter der, einen kurzen, 1·3 cm dicken Silberstab bildenden Anode angeordnet, dass sie dicht über dem Tiegelboden endeten, und der Silberniederschlag fast vollständig an den Tiegelwänden und fast gar nicht am Tiegelboden erschien. Ausserdem wurden ein Heber- und ein Becherglascoulometer angewandt. Je vier verschiedene von diesen Coulometern wurden hineinander geschaltet. Es ergab sich als mittlere Abweichung vom Mittel der jeweiligen Versuchsreihe:

Bechercoulometer, grosse Tiegel	— 0·002 %
„ kieine „	+ 0·002 %
Hebercoulometer	+ 0·008 %
Becherglascoulometer	— 0·003 %

Es sind also die nach Kohlrauschs Arbeitsweise gewonnenen Ergebnisse nach der benutzten Coulometerform um viel weniger als 0·01 % unsicher. Das geringe Mehrgewicht der mit kleinen Tiegeln arbeitenden Bechercoulometer ist auch Kohlrausch geneigt, dem Einfluss der Anodenflüssigkeit zuzuschreiben, die hier am ehesten zur Kathode gelangen kann.

[1]) Ann. d. Physik [4] **26**, 580 (1908).

Mit gleicher Sorgfalt und Gründlichkeit wie Smith, Mather und Lowry haben etwa gleichzeitig mit ihnen W. Jäger und H. von Steinwehr[1]) an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt das Silbercoulometer untersucht. Als Kathoden dienten Platintiegel von fast zylindrischer Form und etwas wechselnder Grösse, welche zwischen 78·5 und 95·5 ccm Elektrolyt fassten, also etwa soviel wie bei den Richardsschen, aber erheblich weniger als bei denen der genannten englischen Forscher. Als Anoden dienten Silberzylinder von anfangs 9 mm Durchmesser, welche bis zur halben Dicke aufgebraucht wurden; die Stromstärke betrug etwa 0·34 Amp., die anodische Stromdichte 0·04 bis 0·09 Amp./qcm. Unter der, dann mit roher Seide umhüllten Anode befand sich entweder ein flaches Glasschälchen ähnlich wie bei den Kohlrauschschen Bechercoulometern, nur mit dem Unterschiede, dass die Anode ganz frei über ihm hing und nicht in den Untersatz eintauchte, oder die Anode befand sich in einer Tonzelle, deren Boden aussen mit einer Gummikappe umgeben war, so dass bei beiden Anordnungen die Silberniederschläge wesentlich an den Seitenwänden der Platintiegel erschienen. Die Stromstärke wurde wieder dadurch sehr genau ermittelt, dass im Stromkreise die Spannung an den Enden eines genau bekannten Widerstandes durch Kompensationsmessung gegen die E.K. des Kadmiumnormalelementes kontrolliert wurde. Es zeigte sich, dass das elektrochemische Äquivalent des Silbers bis auf 0·01 % in beiden Coulometerformen übereinstimmte, dass aber das Mittel der mit dem Bechercoulometer erhaltenen Werte um diesen Betrag anscheinend höher lag als das im Zellencoulometer beobachtete. Dieser Unterschied verschwand aber, als im gleichen Stromkreise ein Becher- und ein Zellencoulometer hintereinander geschaltet wurden, und dabei in ersterem die Umhüllung der Anode mit Seide unterblieb. Auch ergab sich, dass bei Benutzung eines Zellencoulometers die Menge des Silberniederschlags keine Änderung erfuhr, ob die Elektrolyse der Silbernitratlösung an der Luft oder in einer Umgebung von Stickstoff sich vollzog[2]). Verglichen Jäger und v. Steinwehr die aus den erhaltenen Silberniederschlägen, unter Annahme des von Smith, Mather und Lowry gefundenen elektrochemischen Silberäquivalents, berechnete Stromstärke, bzw. den von ihr über einen bekannten Widerstand veranlassten Spannungsabfall mit der E.K. des Kadmiumelements, so fanden sie letztere sehr genau gleich der von jenen englischen Forschern angegebenen. Es stimmen also

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenk. 28, 327 u. 353 (1908).

[2]) Dies widerlegen auch die Ergebnisse von Duschak u. Hulett (vgl. Fussnote 1, S. 651).

auch ihre Messungen am Silbercoulometer mit den von diesen ausgeführten völlig überein.

Der erwähnte Unterschied von 0·01 % zwischen den Ergebnissen des mit Seidenumhüllung um die Anode versehenen Bechercoulometers und des Zellencoulometers hat an der Reichsanstalt eine Nachprüfung dieser Ergebnisse durch Feustel[1]) zur Folge gehabt, da die Möglichkeit vorlag, dass im erstern Falle durch Übergang organischer Substanz in den Elektrolyten ein zu hohes Silbergewicht sich ergab. Vergleiche mehrerer hintereinander geschalteter Bechercoulometer mit und ohne Seidenumhüllung zeigten aber jetzt untereinander im Mittel keine grössern Abweichungen als 0·005 %, so dass man wohl zweifeln darf, ob die fragliche Fehlerquelle wirklich vorhanden war.

4. Zusammenstellung der Hauptergebnisse der vorbesprochenen Untersuchungen des Silbercoulometers.

Aus der auf diesem Gebiete geleisteten umfassenden Arbeit ergibt sich mit Sicherheit, dass das Silbercoulometer bei geeigneter Anordnung und Handhabung ein sehr genaues Instrument sein kann, dessen Angaben höchstens um wenige Hunderttausendstel unsicher zu sein brauchen, und dass das elektrochemische Äquivalent des Silbers zu 1·11827 bzw. 1·1183 mg *Ag* auf 1 Coulomb angenommen werden darf, wie folgende Zusammenstellung der einwandfrei vorliegenden Messungen zeigt:

F. u. *W. Kohlrausch*	1·1183 mg *Ag*
Kahle	1·1183 „ „
Guthe[2])	1·11773 „ „
van Dijk	1·1180 „ „
Smith, Mather u. *Lowry*	1·11827 „ „
Jäger u. *v. Steinwehr*	1·11827 „ „

Der wirkliche Wert ist also etwas höher als der bisher gesetzlich international festgelegte, dass 1·118 mg *Ag* 1 Coulomb entsprechen[3]).

Geht man von dem jetzt als recht sicher erkannten Wert 1·11827 mg *Ag* aus, sowie dem von Th. Richards revidierten Atomgewichte des Silbers 107·88, so ergibt sich der Betrag von 1 F zu 96470 Coulombs, also um 0·07 % kleiner als bisher angenommen[4]).

Weiter aber zeigen die vorliegenden Erfahrungen, dass das Silber-

[1]) Tätigkeitsbericht der Reichsanstalt von 1909, Zeitschr. f. Instrumentenk. **30**, 114 (1910).

[2]) Vgl. Ann. d. Phys. [4] **20**, 429 (1906).

[3]) Vgl. W. Jaeger u. St. Lindeck, Elektrot. Zeitschr. **30**, 345 (1908).

[4]) Hält man an dem gesetzlich festgelegten Wert 1·118 fest, so wird angesichts des Atomgewichts des Silbers 107·88 der Wert von $1F = 96494$ Coulombs, den man auf 96500 Coulombs abrunden darf.

coulometer bei ungeeigneter Handhabung leicht Fehler von mehrern Zehntausendsteln geben kann. Solche Fehler können bedingt sein im wesentlichen durch die Anordnung des Coulometers oder durch die Beschaffenheit des Elektrolyten.

Man kann die bisher hierüber gesammelten Erfahrungen dahin zusammenfassen:

Das Fliesspapiercoulometer kann um mehrere Zehntausendstel zu schwere Niederschläge geben; treten solche Abweichungen ein, so können sie und damit die im Fliesspapiercoulometer erhaltenen Werte des Silberäquivalents je nach den Arbeitsbedingungen (Temperatur, Lösungskonzentration, Lösungsmenge, Stromdichte, An- oder Abwesenheit von Sauerstoff, Beschaffenheit der Kathode, Vorgeschichte des Elektrolyten) ein wenig veränderlich sein.

Becher- und Hebercoulometer, besonders aber das Zellencoulometer geben bei nicht allzu langem Stromdurchgange richtige, von jenen Umständen weitgehend unabhängige Ergebnisse, und dasselbe gilt vom Fliesspapiercoulometer, sobald seine Einrichtung die Abweichung seiner Angaben von denen der andern Formen beseitigt.

Von der Beschaffenheit des Elektrolyten hängen die Ergebnisse insofern ab, als sie nur dann die richtigen sind, wenn er ganz neutral und aus anorganischen Salzen (Nitrat, Chlorat, Perchlorat) hergestellt ist. Reagiert der Elektrolyt alkalisch, so findet man zu schwere, reagiert er sauer, je nach dem Grade der Ansäuerung zu schwere oder zu leichte Niederschläge, und diese zeigen stets ein zu hohes Gewicht, wenn organische Silbersalze (Acetat und Benzoat)[1]) sich im Elektrolyten befinden[2]).

Während über das Vorhandensein der dem Elektrolyten entstammenden Fehlerquellen wohl kein Zweifel besteht, hat der Umstand, dass die beim Fliesspapiercoulometer beobachteten Unregelmässigkeiten von Smith und seinen Mitarbeitern vermieden werden konnten, bei F. Kohlrausch sowohl wie bei Jäger und v. Steinwehr zu dem Schlusse geführt, dass die Fehler des Fliesspapiercoulometers wohl gar nicht vorhanden seien. Wir haben aber oben gesehen, dass die von Th. Richards zuerst erwiesene Ungenauigkeit des Fliesspapiercoulometers

---

[1]) Ausser Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick hat auch W. L. Hardin, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 990 (1896) die elektrolytische Abscheidung von Silber aus Acetat und Benzoat vorgenommen und anscheinend etwas zuviel *Ag* gefunden.

[2]) Bei dieser Zusammenfassung glaube ich, alle vorliegenden, mir bekannten Einzelbeobachtungen berücksichtigt zu haben, ausser denen von Myers und von Leduc, gegen welche oben schon Bedenken geäussert wurden.

durch mehrere andere Forscher bestätigt wurde. Im folgenden seien die von diesen und von Richards beobachteten Abweichungen des Fliesspapiercoulometers vom Zellencoulometer und, soweit möglich, die mittlern Unterschiede zusammengestellt, welche zwischen den Angaben mehrerer Coulometer der gleichen Art sich beobachtet wurden.

		Unterschied von Fliesspapier- und Zellencoulometer im Mittel	Mittlerer Unterschied gleichartiger Einzelbestimmung	
			Fliesspapiercoulometer	Zellencoulometer
Th. Richards u.	1. Reihe	0.081 %	—	—
Heimrod	2. „	0.033 „	0.023[1]	0.004 %
	3. „	0.058 „	—	—
Guthe		0.048 „	0.017	0.004 „
Watson		0.026 „	—	—
van Dijk	1. Reihe	0.028 „	nicht angegeben	
	2. „	0.020 „	„	„
Smith, Mather u. *Lowry*		0.001 „	0.001 %	

Die von Richards und Heimrod wie die von Guthe beobachteten Unterschiede der Ergebnisse beider Coulometerformen sind also wohl erheblich grösser als ihre Versuchsfehler. Auf der andern Seite zeigt sich die Abweichung von schwankendem Betrage. Aber auch das gibt keinen Anlass, die fraglichen Störungen zu leugnen, regt vielmehr zu der Frage an, ob es nicht möglich ist, in der Natur der Vorgänge im Silbercoulometer den Grund für die wechselnden Beobachtungen zu finden. Die Beantwortung dieser Frage erscheint umso verlockender, als mit der Deutung der allgemeinen Abweichungen des Fliesspapiercoulometers auch die aller jener andern damit zusammenhängenden Unregelmässigkeiten gewonnen werden müsste, wenn anders die Natur der Vorgänge im Silbercoulometer richtig erkannt ist.

5. Die theoretische Erörterung von Th. Richards und G. W. Heimrod über die Fehler des Silbercoulometers.

In der Richtung, das Silbercoulometer und seine Fehler vom Standpunkte der elektrochemischen Theorie näher zu betrachten, sind bisher nur Th. Richards und G. W. Heimrod vorgegangen. In der gleichen Richtung hatte sich, wie oben bemerkt, früher schon Kahle vermutungsweise geäussert, und Guthe wie van Dijk haben sich später zustimmend ausgesprochen, ohne jedoch diese theoretischen Erwägungen näher zu verfolgen.

[1]) Dieser Wert ist aus den Versuchen 12—17 [Zeitschr. f. physik. Chemie 32, 333 (1900)] berechnet, die dort als die zuverlässigsten der mit zwei hintereinander geschalteten Fliesspapiercoulometern ausgeführten bezeichnet werden.

Dass die auch bei einwandsfreier Beschaffenheit des Elektrolyten im Silbercoulometer etwa noch vorhandenen Fehler durch die Anodenvorgänge veranlasst sind, darf als das Ergebnis der Mehrzahl der diese Fragen behandelnden Untersuchungen ausgesprochen werden. Zur Deutung dieses störenden Anodenvorganges gingen Richards und Heimrod, wie oben schon kurz erwähnt, von der Auffassung aus, dass an einer Silberanode niedrigerwertige als die in wässeriger Lösung gewöhnlich beständigen Silberionen entstehen, die, wenn sie an die Kathode gelangen und hier niedergeschlagen werden, ein zu hohes elektrochemisches Äquivalent des Silbers ergeben. Sie vermuteten, dass diese Ionen die Zusammensetzung $Ag_3^{\cdot}$ haben.

Ähnlich wie an einer in Sulfatlösung tauchenden Kupferanode neben $Cu^{\cdot\cdot}$ auch $Cu^{\cdot}$ in den Elektrolyten übertreten, und zwar letztere in grösserer Menge, als sie mit der in der weitern Umgebung der Anode vorhandenen $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration im Gleichgewicht:

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$

stehen können, und wie der Überschuss der $Cu^{\cdot}$ schon dicht an der Anode unter Abscheidung von Kupferpulver wieder verschwindet[1]), und ähnlich an Goldanoden in Chloridlösungen die $Au^{\cdot}$-Konzentration grösser wird, als sie im Gleichgewicht $3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$ bleiben kann[2]), ebenso geben nach Richards und Heimrod auch Silberanoden allzu reichlich $Ag_3^{\cdot}$. Ein erheblicher Teil dieser Ionen zerfällt aber auch hier sehr bald und gibt im Sinne der Gleichung $Ag_3^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\,Ag$ zur Entstehung des auch für das Verhalten der reinsten Silberanoden in Silbernitratlösung kennzeichnenden, wesentlich aus metallischem Silber bestehenden Anodenschlammes Veranlassung. Immerhin kann ein gewisser Teil der $Ag_3^{\cdot}$ in der Anodenlösung erhalten bleiben. Dringen nun Anteile von dieser an die Kathode, so nehmen sie hier an den Entladungsvorgängen Teil und vermehren das Gewicht des niedergeschlagenen Silbers über den dem einfachen Vorgang $Ag^{\cdot} + \ominus \rightarrow Ag$ entsprechenden Betrag hinaus. Dass dies nicht ausbleiben kann, zeigten Richards und Heimrod durch den Nachweis, dass eine solche Lösung sich in bezug auf Silber als übersättigt erwies, da sie in Berührung mit Silber schon von selbst solches niederschlug. Da dies offenbar von der Oberfläche des vorhandenen Silbers mit bestimmt sein wird, kann an einer mit Silber schon überzogenen Kathode das Silbergewicht

[1]) E. Wohlwill, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1888, 257; Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 311 (1903); F. Foerster, ebenda 5, 511 (1899); F. Foerster u. G. Coffetti, ebenda 10, 736 (1904).

[2]) E. Wohlwill, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 402 u. 421 (1898).

ein wenig höher ausfallen, als wenn die gleiche Ausdehnung der Silberoberfläche auf einer anfangs reinen Platinoberfläche erst im Laufe der Elektrolyse erreicht wird. Benutzt man den gleichen Elektrolyten häufiger, so können die Salze des Silbers von niedriger Wertigkeitsstufe sich immer mehr anreichern und das Zuviel des kathodischen Silbergewichts immer weiter steigern. Andererseits muss ein $Ag_3^{\cdot}$-haltiger Elektrolyt reduzierende Eigenschaften besitzen, die ihm vermutlich durch den Luftsauerstoff genommen werden können. Es ist also nichts Befremdliches darin, wenn das Silbergewicht im Vakuum höher gefunden wird als in der Luft. Alle diese Störungen aber treten nur ein, wenn Anodenlösung an die Kathode gelangen kann, sie müssen also im Fliesspapiercoulometer hervortreten, im Zellencoulometer ausbleiben. Dies alles stimmt mit den Angaben von Schuster und Crossley und von Kahle, sowie mit den Beobachtungen von Richards selbst auf das Beste überein. In bezug auf die Einwirkung des Luftsauerstoffs sind dessen Beobachtungen neuerdings von Jäger und v. Steinwehr insofern bestätigt worden, als diese gerade für das Zellencoulometer in Luft oder in reinem Stickstoff keinen Unterschied im Silbergewicht fanden. Anderseits ist es nur eine Bestätigung des Gesagten, wenn die Unterschiede zwischen Platin- und Silberkathoden nicht mehr hervortreten, wenn, wie bei van Dijk, die Fehler des Fliesspapiercoulometers verringert sind oder, wie bei Smith und seinen Mitarbeitern, ganz verschwinden. Selbstverständlich kann im letztern Falle die allmähliche Verschlechterung des Elektrolyten nur sehr langsam und in geringem Grade vor sich gehen.

So war die Richardssche Theorie ausreichend, einige der wichtigsten der durch die voraufgehenden und seine eigenen Versuche aufgedeckten Fehlerquellen des Silbercoulometers zu deuten und auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen, und manche neuern Versuche liefern ihr wichtige Stützen.

6. Die Erfahrungen über das Vorhandensein von einer weniger als einwertigen Verbindungsstufe des Silbers. Das Argento-Argentigleichgewicht.

Richards' Anschauungsweise ist neuerdings von E. Bose[1]) wieder aufgenommen worden. Er erbrachte den Nachweis, dass eine Silbernitratlösung in Berührung mit metallischem Silber solches beim Erwärmen aufnimmt und beim Erkalten wieder abscheidet, sich also ganz

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 477 (1907).

ähnlich wie eine Kupfersulfatlösung gegenüber Kupfer verhält. Es besteht kein Zweifel, dass in dieser das Gleichgewicht:

$$2\,Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$

sich einstellt, welches durch Temperatursteigerung zugunsten der $Cu^{\cdot}$, durch Temperaturerniedrigung zu ihren Ungunsten verschoben wird. In ganz der gleichen Weise wird auch das Gleichgewicht:

$$3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,Au$$

von der Temperatur beeinflusst. In Analogie hierzu nimmt Bose auch in einer mit Silber in Berührung befindlichen Silberlösung ein Argento-Argentigleichgewicht:

$$Ag_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Ag$$

an. Die Temperaturveränderlichkeit desselben liegt nach Boses Befund in derselben Richtung wie beim Kupro-Kupri- und Auro-Aurigleichgewicht.

Zum Unterschiede von Richards gibt Bose dem Argentoion die Formel $Ag_2^{\cdot}$, nicht $Ag_3^{\cdot}$. Diese Ansicht erhält ihre volle Bestätigung durch das zuerst von Guntz[1]) nachgewiesene Bestehen des Silbersubfluorids Ag_2F. Beim Eintragen von Silber in eine warme konzentrierte Lösung von Silberfluorid erhält man diese Verbindung in schönen, gelbgrünen Kristallen. Die gelegentlich der Erörterungen über die Natur der Lichtwirkung auf Halogensilbersalze[2]) geäusserten Zweifel an der chemischen Individualität des Silbersubfluorids sind angesichts der Versuche von L. Wöhler und G. Rodewald[3]) nicht aufrecht zu erhalten. Das Silbersubfluorid lässt sich als reine Verbindung isolieren, weil in einer starken Silberfluoridlösung das Argento-Argentigleichgewicht eine höhere $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration annimmt als sie neben F' infolge der geringen Löslichkeit von Ag_2F möglich ist. Dieser Vorstellung entspricht es, dass $Ag_2^{\cdot}$ in jeder mit Silber im Gleichgewicht befindlichen Silberfluoridlösung vorhanden ist, und nichts spricht dagegen, dass dies auch in einer Silbernitratlösung der Fall sein wird.

Versuche, das in einer solchen sich einstellende Argento-Argentigleichgewicht genauer zu bestimmen, wurden von K. Jellinek[4]) mitgeteilt, nachdem schon der grösste Teil der im folgenden zu beschreibenden Experimentaluntersuchung durchgeführt war. Es zeigte sich, dass

---

[1]) Compt. rend. **110**, 1337 (1889).

[2]) Über das Auftreten von Silberchlorür und -bromür vgl. R. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628, besonders 656 ff. (1899).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 54 (1909).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 513 (1908).

bei erhöhter Temperatur eine neutrale, mit feinverteiltem Silber längere Zeit lebhaft geschüttelte Silbernitratlösung recht erhebliche Silbermengen aufzunehmen und auch beim Erkalten in Lösung zu halten vermag, dass aber unter anscheinend ganz den gleichen Bedingungen auch keine nachweisbare Menge eines Argentosalzes in der erhaltenen Lösung am Schlusse des Versuches vorhanden sein kann. Wenn hiernach auch eine Bestimmung der Konstanten des fraglichen Gleichgewichts nicht möglich war, so zeigten doch Versuche, bei denen eine im gleichen Apparat zwischen heissen und kalten Stellen zirkulierende, das Silber dort lösende, hier niederschlagende Silbernitratlösung zum Umkristallisieren einer etwas grössern Silbermenge gebraucht war, dass die in ihr verbliebene Argentokonzentration sehr gering war, dass sie also im Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur gewiss auch sehr gering ist.

Schliesslich darf nicht unerwähnt bleiben, dass H. G. Denham und A. J. Allmand[1]) bei Behandlung von Metallen mit ihren Metallsalzlösungen, welche dauernd zwischen erhitzten und abgekühlten Stellen über das Metall hin zirkulierten, bei hinreichend langer Versuchsdauer auch Blei, Kadmium, Thallium und Wismut aus ihren Salzlösungen ähnlich umkristallisieren konnten, wie es für Kupfer, Gold und Silber bekannt ist. Mit guten Gründen folgern sie hieraus die Möglichkeit des Bestehens von $Pb^{\cdot}$, $Cd^{\cdot}$, $Tl_2^{\cdot}$ und $Bi^{\cdot\cdot}$ im Gleichgewicht mit den entsprechenden Ionen der gewöhnlichen Wertigkeit und mit den zugehörigen Metallen.

Es kann somit wohl die Annahme eines dem Kupro-Kupri-, bzw. dem Auro-Aurigleichgewichte analogen Argento-Argentigleichgewichte als eine nur wahrscheinliche bezeichnet werden. Gibt man das zu, so erklären sich, wie schon die Richardsschen Überlegungen zeigten, manche am Silbercoulometer beobachteten Eigenheiten. Es verschwinden dann aber auch die scheinbaren Unstimmigkeiten in den Ergebnissen der verschiedenen Forscher, wie folgende Überlegungen dartun.

7. Weitere Verfolgung der Richardsschen Theorie.

In einer stromdurchflossenen Silberlösung muss sich das Gleichgewicht $Ag_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag + Ag^{\cdot}$ sowohl an der Kathode, wie an der aus Silber bestehenden Anode einstellen, dort durch den Vorgang:

$$2\,Ag^{\cdot} + \ominus \rightarrow Ag_2^{\cdot}, \tag{1}$$

hier durch den Vorgang:

$$2\,Ag + \oplus \rightarrow Ag_2^{\cdot}. \tag{2}$$

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 424 u. 833 (1908).

Da die bei gewöhnlicher Temperatur im Gleichgewicht mögliche $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration jedenfalls als sehr klein zu erwarten ist und an der Kathode durch die hier eintretende Verarmung an $Ag^{\cdot}$ noch besonders vermindert wird, so kann Vorgang (1), der nach der Seite einer Verkleinerung des Silbergewichts hinwirken würde, ohne merklichen Einfluss sein. Das bei Fernhaltung der Anodenlösung auch bei stark wechselnder kathodischer Stromdichte, Elektrolytkonzentration und Temperatur weitgehend konstant gefundene elektrochemische Äquivalent des Silbers belegt dies.

Dagegen kann Vorgang (2) zu einer beträchtlichern $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration führen. Denn dicht an einer Silberanode herrscht bei Stromdurchgang eine verhältnismässig hohe $Ag^{\cdot}$-Konzentration, also muss hier im Gleichgewicht, für welches bei gegebener Temperatur:

$$\frac{c_{Ag^{\cdot}}}{c_{Ag_2^{\cdot}}} = \text{Konst.}$$

zu erwarten ist, die $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration verhältnismässig hoch sein. Dazu kommt, dass $Ag_2^{\cdot}$ die dem Metallzustand nächstliegende, im Sinne der Stufenregel also mit grösster Geschwindigkeit sich bildende Reaktionsstufe ist. Es könnte also unter dem Zwange der anodischen Polarisierung, die nach Le Blancs Untersuchungen[1]) auch beim Silber in Silbernitratlösung über das bei völlig reversiblem Anodenvorgang zu erwartende Anodenpotential hinausführt, sehr leicht eine weitere Steigerung der $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration an der Anode eintreten, als sie der hier erscheinenden $Ag^{\cdot}$-Konzentration entspräche. In einiger Entfernung von der Anode werden die $Ag_2^{\cdot}$ sich einer wesentlich kleinern $Ag^{\cdot}$-Konzentration gegenübersehen und sich hier, wie nach dem oben Gesagten schon Richards erörterte, unter Abscheidung von Silberpulver nach $Ag_2^{\cdot} \rightarrow Ag^{\cdot} + Ag$ zu vermindern streben.

Es ist aber nicht nötig, dass dabei auch alsbald das Gleichgewicht erreicht wird, welches der im Elektrolyten herrschenden $Ag^{\cdot}$-Konzentration entspricht. Die Versuche von Jellinek zeigen, dass — freilich unter Mitwirkung nach unbekannten Ursachen — eine sehr weit vom Gleichgewichte entfernte $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration über beträchtliche Zeit bestehen bleiben kann. Man kennt auch den entsprechenden Fall beim Auro-Aurigleichgewicht, bei welchem die an der Goldanode in chlorwasserstoffsaurer Lösung eintretende Übersättigung an Aurosalz selbst bei erhöhter Temperatur sich nur ganz allmählich unter Goldabscheidung dem Gleichgewichtswerte nähert. Nimmt man an, dass, ähnlich

[1]) Abhandl. d. Buns.-Ges. 3, 44 ff. (1910).

wie bei einigen der chemischen Versuche Jellineks, die elektrochemisch entstehenden Ag_2-Verbindungen auch oberhalb der Gleichgewichtskonzentration eine gewisse Beständigkeit behalten, so versteht man, warum eine unter Hinzunahme der Anodenlösung mehrfach benutzte Coulometerlösung immer höhere elektrochemische Äquivalente des Silbers ergibt.

Anderseits muss unter der gleichen Voraussetzung die Anodenlösung, sobald sie an die Kathode gelangt — sofern in der Abscheidungsgeschwindigkeit zwischen $Ag^\cdot$ und $Ag_2^\cdot$ keine Unterschiede bestehen — alsbald hier auf das dem Gleichgewicht entsprechende Mass durch kathodische Entladung vermindert werden, das elektrochemische Äquivalent des Silbers also zu hoch erscheinen. Freilich kann, wenn die Elektrolyse an der Luft vorgenommen wird, die Konzentration der $Ag_2^\cdot$ noch bevor sie die Kathode erreichen, dadurch vermindert werden, dass sie vom gelösten Sauerstoff zu einem Silberoxyd oxydiert werden. Für diesen Vorgang bestehen mehrere Möglichkeiten, welche z. B. durch die Formeln:

$$4\,Ag_2^\cdot + O_2 \rightarrow 4\,Ag^\cdot + 2\,Ag_2O,$$

bzw.:

$$2\,Ag_2^\cdot + O_2 \rightarrow 2\,Ag^\cdot + Ag_2O_2$$

ausgedrückt werden. Eine Beseitigung des Fehlers bedeutet dies also nicht. Denn auch ein Gehalt des Elektrolyten an Silberoxyd vergrössert, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat, das elektrochemische Äquivalent des Silbers, sei es, dass ein von ihm mit $Ag^\cdot$ gebildetes komplexes Ion[1]): $Ag_2O + Ag^\cdot \rightleftarrows (Ag_3O)^\cdot$ kathodisch leicht entladen wird, sei es, dass, wie Smith, Mather und Lowry annehmen, dieses Gleichgewicht durch die an der Kathode eintretende Verminderung der $Ag^\cdot$-Konzentration unter Abscheidung von Ag_2O gestört wird. Das Zusammenwirken dieser Verhältnisse ist vielleicht der Anlass dazu, dass nach den Beobachtungen von Leduc und von Guthe ein Fliesspapiercoulometer ganz ähnlich hohe Fehler geben kann, wie ein solches, dessen Kathodenlösung mit Silberoxyd behandelt war. Auch die betreffs des Betrags der Sauerstoffeinwirkung gefundenen wechselnden Ergebnisse von Schuster und Crossley einerseits und von Merrill anderseits könnten vielleicht bei näherer Verfolgung dieser Erscheinungen ihre Deutung finden.

Die Fehler des Silbercoulometers werden — soweit sie von der Anodenlösung herrühren — umso grösser sein, je mehr $Ag_2^\cdot$ an der Anode erhalten bleiben, und je leichter diese bis zur Kathode vordringen und hier eine zu hohe $Ag_2^\cdot$-Konzentration veranlassen können. Scheidet

---

[1]) Vgl. Hellwig, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 157 (1910).

man Anoden- und Kathodenraum durch ein Tondiaphragma oder durch eine längere, in einem Heber enthaltene Elektrolytschicht, so können die Anodenpunkte, zumal bei gewöhnlicher Temperatur, nur langsam bis zur Kathode vordringen. Man wird also auf diesem Wege die gedachten Fehler am sichersten vermeiden; sie unter allen Umständen völlig auszuschliessen, gelingt aber auch dann nicht, da die $Ag_2^{\cdot}$ am Stromtransport teilnehmen und schliesslich trotz jener Vorkehrungen doch bis zur Kathode vordringen. Deshalb fand Guthe bei sehr lange fortgesetzter Elektrolyse auch ein Tondiaphragma als nicht mehr ganz wirksam.

Umgibt man aber die Anode nur mit Filtrierpapier oder einer ähnlichen Hülle, so kann die Anodenlösung sehr viel schneller nach der Kathode gelangen. Hier können nun aber mannigfache Abstufungen in der Grösse der auftretenden Fehler sich zeigen. Ist die anodische Stromdichte gross, und liegt die Umhüllung der Anode dicht an dieser an, so ist schon die an der Anode sich einstellende Konzentration des Silbersalzes eine verhältnismässig hohe. Dann wird die in der Anodennähe noch im Gleichgewicht mögliche $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration entsprechend hoch, und ihr wirklich erreichter, bzw. übrigbleibender Betrag noch erheblich höher. Dringt nun diese an $Ag_2^{\cdot}$ ziemlich reiche Lösung durch das Filtrierpapier, so wird sie infolge ihres hohen spezifischen Gewichts rasch bis auf die Kathode hinabsinken und mit dem übrigen Elektrolyten sich umso weniger vermischen, je kürzer der Weg bis zur Kathode ist. Dann werden die anodisch reichlich entstandenen $Ag_2^{\cdot}$ am schnellsten und vollständigsten zur Kathode kommen, der Fehler besonders gross sein. Das Gegenstück hierzu ist es, wenn die anodische Stromdichte klein ist, das Filtrierpapier um die Anode einen grössern Raum lässt, und der Weg von der Anodenhülle zur Kathode so weit ist, dass die hier auch ohne erheblichen Dichteunterschied die Kathodenlösung erreichende Anodenflüssigkeit sich mit dieser gut vermischen kann und somit nur, von dieser verdünnt, an die Kathode kommt. Unter solchen Umständen, welche gerade die von Smith, Mather und Lowry beim Fliesspapiercoulometer benutzte Arbeitsweise bezeichnen, wird also auch bei diesem der noch mögliche Fehler einen sehr kleinen Betrag erreichen; insbesondere dürfte bei dieser Untersuchung die durch Niederschlag von Elektrolytsilber auf der Anode bedingte grosse Silberoberfläche für geringe Polarisierbarkeit der Anode und tunlichst weitgehende Gleichgewichtseinstellung an ihr von Bedeutung gewesen sein.

Zwischen diesen beiden äussersten Fällen, deren erster der Ar-

beitsweise von Richards, von Guthe, von Leduc, wahrscheinlich auch der von Lord Rayleigh wohl ziemlich entspricht, sind vielerlei Zwischenstufen möglich. Hierher gehören z. B. die Fliesspapiercoulometer in der Anordnung, wie sie van Dijk benutzte, und bei der, wie oben erwähnt, als Kathoden kleinere Platintiegel dienten, und die Anodenhülle sich den Anoden nicht anschmiegte, sondern einen bald engern, bald weitern Anodenraum freiliess. Es zeigte sich demgemäss der Fehler im erstern Falle grösser als im zweiten. Nimmt man die mannigfachen Zufälligkeiten hinzu, welche bei dem Austreten der Anodenlösung durch Fliesspapierhüllen denkbar sind, so versteht man, warum gerade hier die Abweichungen von Parallelversuchen am grössten gefunden wurden, und dass bei den einzelnen Forschern die Abweichungen des Fliesspapiercoulometers vom Zellencoulometer wechselnd gefunden werden mussten.

Was schliesslich die Bechercoulometer anlangt, so ist bei ihnen eine erhebliche Konzentrationsanreicherung an der Anode vermieden, und der Weg der hier veränderten, zunächst vom Becher aufgefangenen Lösung nach der Kathode kein allzu kurzer. Auf den ersten Blick könnte man Unterschiede vermuten, ob, wie bei Kohlrausch, die Anode in den Becher taucht oder nur über diesem sich befindet wie bei Jäger und v. Steinwehr. Da aber die beiden eben erörterten Momente hierdurch in entgegengesetztem Sinne beeinflusst werden, ist einzusehen, dass in beiden Fällen die möglichen Fehler sehr klein bleiben können. Aber es ist ebenso denkbar, dass eine Änderung der Anordnung auch hier wenigstens unbedeutende Fehler hervortreten lässt, wie sie bei van Dijks Versuchen mit Bechercoulometern sich gezeigt haben.

Es ist also wohl nicht statthaft, den Einfluss der Anordnung des Silbercoulometers auf seine Angaben deshalb ganz zu leugnen, weil es schliesslich gelingt, mit jeder Anordnung genaue Ergebnisse zu erzielen. Die theoretische Betrachtung der Vorgänge im Silbercoulometer lässt vielmehr sowohl die unter Umständen als Fehlerquellen ermittelten Einflüsse der Anordnung des Instrumentes verstehen, als auch zeigt sie die Wege, welche in jedem Falle zur tunlichsten Verkleinerung der Fehler führen und von der experimentellen Forschung auch als hierfür geeignet schon gefunden sind.

Nur weil sie die für das Hervortreten der Fehler wichtigen Umstände nicht kannten, gelangten Smith, Mather und Lowry dazu, dass sie die Richardssche Annahme über die Natur der Anodenflüssigkeit nicht bestätigen konnten. Sie fanden, dass die von einer nicht umhüllten, in ein grosses Elektrolytvolumen tauchenden Anode ab-

fliessende Anodenlösung in Berührung mit Silber auf diesem kein Silber abschied. Die so ermittelte Tatsache kann aber keine Widerlegung von Richards entgegengesetzter Beobachtung sein.

Eine weitere Schlussfolgerung aus unserer Betrachtung, und zwar aus der von Bose gefundenen Tatsache, dass das Gleichgewicht:

$$Ag_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Ag$$

mit steigender Temperatur linksseitig verschoben wird, ist die, dass bei Zutritt der Anodenlösung zur Kathode das elektrochemische Äquivalent des Silbers als mit der Temperatur sich vergrössernd erscheinen muss. Damit verschwindet der Widerspruch einerseits zwischen dem von Lord Rayleigh wie von Richards gefundenen, diese Folgerung beim Fliesspapiercoulometer bestätigenden Tatbestande, und anderseits der Feststellung von Smith, Mather und Lowry, dass für das Hebercoulometer eine Temperaturabhängigkeit des elektrochemischen Äquivalents des Silbers nicht merklich ist, sowie dem Befunde von Th. Richards und W. N. Stull[1]) und besonders F. Kohlrausch und R. G. Weber[2]), wonach, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, eine sehr weitgehende Unabhängigkeit des elektrochemischen Äquivalents der Elemente von der Temperatur festgestellt ist.

8. Die Frage der Mitwirkung organischer Stoffe an den Fehlern des Silbercoulometers.

Neben dem Einfluss der Anodenflüssigkeit ist für die Fehler des Fliesspapiercoulometers mehrfach auch die Möglichkeit erörtert worden, dass aus dem Filtrierpapier stammende organische Substanz das Gewicht des Silberniederschlags vermehren könne. Dass solche Störungen jedenfalls gegenüber den bisher erörterten im allgemeinen stark zurücktreten, ergibt sich schon daraus, dass nach Guthe auch mit dem Zellencoulometer, also ganz ohne Filtrierpapier unter Umständen zu schwere, nach Smith und seinen Mitarbeitern aber auch mit dem Fliesspapiercoulometer richtige Ergebnisse gefunden werden. Anderseits zeigte Mylius, dass bei der Einwirkung von Silbernitratlösung auf Papier Dextrine unter schwachem Sauerwerden der Lösung entstehen. Dass solche Kolloide in Metallösungen sich dem Kathodenniederschlage zugesellen, ist nach mancherlei Erfahrungen nur wahrscheinlich. Da die Dextrinbildung aus Cellulose als ein Verseifungsprozess aufzufassen ist, wie er allgemein durch Wasserstoffionen beschleunigt wird, so könnten hiermit die bei schwacher Ansäuerung des Elektrolyten gerade bei Benutzung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 621 (1903).
[2]) Ann. d. Phys. [4] **26**, 409 (1908).

von Filtrierpapier von Kahle, Smith und seinen Mitarbeitern u. a. beobachteten, zu hohen und dazu ein wenig schwankenden Silbergewichte ihre Deutung finden, sofern diese nicht etwa dadurch bedingt sind, dass kleine Säuremengen für das Bestehenbleiben einer gewissen $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration mitbestimmend sind. Bei grösserem Säuregehalt wird die kathodische Reduktion der HNO_3 und das dadurch bedingte Mindergewicht des Silbers jene Fehler leicht mehr oder weniger vollständig wettmachen und in das Gegenteil verkehren. Unter gewöhnlichen Umständen in neutraler Lösung werden aber von der organischen Substanz der Anodenhülle entspringende Fehler, wie van Dijk fand, erst bei verhältnismässig langer Elektrolysendauer merklich hervortreten.

9. Plan- und Hauptergebnisse der folgenden Experimentaluntersuchung.

Die soeben vorgenommenen Erörterungen lassen die am Silbercoulometer beobachteten Erscheinungen ziemlich vollständig übersehen. Freilich sind hier und da noch unaufgeklärte Widersprüche vorhanden, so z. B. in betreff des Einflusses der anodischen Stromdichte, der nach Schuster und Crossley schon für zwei Anoden vom Grössenverhältnis 2 : 1 deutlich vorhanden ist, nach Guthe aber nur bei sehr bedeutenden Unterschieden in der der gleichen Anode zugeführten Stromstärke ein wenig hervortritt, nach Smith, Mather und Lowry für ihr Fliesspapiercoulometer weder bei starker Verkleinerung der Anode noch bei erheblicher Änderung der auf die gleiche Anode kommenden Stromstärke die Fehlergrenzen übersteigt. Angesichts des Einflusses, den schon die Anordnung des Fliesspapiercoulometers ausübt, lässt sich nach den vorliegenden Angaben nicht entscheiden, ob dieser Widerspruch mit dem Befunde von Schuster und Crossley wirklich besteht. Ähnlich dürfte es vielleicht auch in diesem oder jenem andern Falle von geringerem Belange sein.

Wenn somit auch die theoretischen Betrachtungen, soweit zu erkennen, gerade durch die in ihren Einzelheiten am besten bekannten Beobachtungen befriedigend bestätigt werden, so erscheint es doch nicht überflüssig, zu ihrer Stütze nach weitern experimentellen Belegen Ausschau zu halten. Über Versuche nach dieser Richtung wird Herr K. Eisenreich im experimentellen Teile dieser Arbeit berichten. Hierbei wurde nicht so sehr auf weitgehenden Ausschluss der Fehler des Silbercoulometers gesehen, als vielmehr danach getrachtet, diese und ihre Ursachen möglichst eingehend der Prüfung zugänglich zu machen.

Insbesondere der Ausgangspunkt der theoretischen Überlegungen, die Annahme, dass an anodisch polarisiertem Silber in reichlichem

Grade Argentosalze entstehen und trotz Abscheidung von fein verteiltem Silber an der Anode in merklichem Masse diese verlassen und über längere Zeit in der Lösung bestehen bleiben, erforderte experimentelle Prüfung. Das Vorhandensein des gut gekennzeichneten Silbersubfluorids liess hierfür die Benutzung von Silberfluoridlösungen als besonders geeignet erscheinen. In der Tat ergab sich, dass in starker Fluorsilberlösung reichliche Mengen des Subfluorids durch anodische Polarisierung von Silberanoden auskristallisieren, während sie an der Kathode im gleichen Elektrolyten nicht bemerkbar wurden. Weiterhin zeigte sich, dass im Zellencoulometer die Anodenlösung stets ein Reduktionsvermögen für Permanganat annahm und zwar sowohl in Fluoridlösung wie in Nitratlösung; zugleich wurde hier die anfangs neutrale Fluoridlösung schwach alkalisch, wohl infolge der Oxydation des Argentosalzes durch den Luftsauerstoff; merkwürdigerweise blieb die alkalische Reaktion bei der Nitratlösung aus.

Auch auf rein chemischem Wege wurden durch längeres Erwärmen neutraler Fluorid- oder Nitratlösungen mit metallischem Silber Argentoverbindungen in Lösung erhalten. Beim längern Stehen schieden sie metallisches Silber ab, ohne dabei aber ganz zu zerfallen. Vielmehr zeigten sie auch dann noch einen Permanganatverbrauch und gaben, je grösser dieser war, ein um so höheres Silbergewicht bei der Elektrolyse. Auch bei diesen Versuchen zeigte sich, in Übereinstimmung mit Jellineks Beobachtungen, dass bald eine weit über dem wahrscheinlichen Gleichgewichtswert liegende Argentokonzentration bestehen blieb, bald auch nicht, ohne dass ein Grund dafür aufgefunden werden konnte. Für das durch anodische Polarisierung entstandene Argentosalz liessen sich aber solche starken Abweichungen in seiner Fähigkeit, sich in der Lösung zu halten, nicht nachweisen.

Hierdurch darf wohl der Beweis als erbracht gelten, dass tatsächlich an der Anode des Silbercoulometers Argentoverbindungen in solchem Betrage entstehen und erhalten bleiben, dass sie die kathodischen Vorgänge störend beeinflussen können, wenn sie nicht durch besondere, in der Anordnung des Coulometers getroffene Massnahmen von der Kathode fern gehalten werden.

Die aus dem Vorhandensein eines Argenti-Argentogleichgewichts sich ergebende Folgerung, dass die Argentokonzentration mit zunehmender $Ag^{\cdot}$-Konzentration ansteigt, wurde ebenfalls bestätigt, und zwar durch den Nachweis, dass die Fehler des gewöhnlichen Fliesspapiercoulometers mit steigender Konzentration der Silberlösung erheblich zunehmen, während beim Zellencoulometer — mit Ausschluss der höchsten

Konzentrationen — diese Einflüsse sich nicht bemerkbar machen. Da sich hierbei auch ergab, dass in sehr starker Nitratlösung im Fliesspapiercoulometer die Anode sich mit einem Überzug von auskristallisiertem Silbernitrat bedeckte, im Zellencoulometer aber nicht, so fand auch die Auffassung Bestätigung, dass durch enges Umhüllen einer Silberanode an ihr eine besonders hohe $Ag^{\cdot}$-Konzentration sich herausbildet, das Fliesspapiercoulometer unter solchen Umständen also fehlerhafter wird, als wenn die Fliesspapierhülle einen grössern Anodenraum bestehen lässt.

Diese Feststellungen sind unter den Ergebnissen der folgenden Experimentaluntersuchungen die für die Theorie des Silbercoulometers wichtigsten.

Experimenteller Teil.

I. Vergleich von Coulometern, die Silbernitrat-, bzw. Silberfluoridlösungen enthalten.

A. Allgemeine Versuchsanordnung.

1. Die Coulometer und die Art ihrer Verwendung.

Die von mir benutzten Coulometer bestanden stets aus einem als Kathode dienenden Platintiegel, in welchen von oben ein Feinsilberstab als Anode hineinragte. Die Tiegel standen auf einem blanken Kupferblech, das auf einem Holzbrettchen festgenagelt war, zum Halten der Anode dienten kleine Stative, die die Befestigung des Silberstabes in jeder gewünschten Höhe gestatteten. Kupferblech und Stativ hatten je eine Einrichtung zur Stromzuführung und waren gut voneinander isoliert.

Wie in der Einleitung erwähnt, sollte die Anode einmal in der ältern Anordnung, mit einer einfachen Papier- oder Zeughülle umgeben, benutzt werden, oder sie sollte sich in einem besondern, durch eine poröse Tonzelle umgebenen Anodenraume befinden. Im erstern Falle bediente ich mich einer Hülle aus Fliesspapier, das damit versehene Coulometer soll als Fliesspapiercoulometer von dem ein Diaphragma enthaltenden Zellencoulometer unterschieden werden. Als Kathoden für das Fliesspapiercoulometer dienten regelmässig zwei kleine Platintiegel, die mit 15 ccm Elektrolyt beschickt werden konnten, für das Zellencoulometer etwas grössere Tiegel von 35 ccm Fassungsvermögen. Die Anoden bestanden immer aus Feinsilberstäben von 5 mm Durchmesser. Die Verwendung kleiner Tiegel für das Fliesspapiercoulometer brachte

keine neuen Fehler in die Bestimmungsmethode. Schaltete man in denselben Stromkreis zwei Tiegel als Kathoden, einen kleinen und einen grossen, beide mit demselben Elektrolyten gefüllt, so wurde darin stets dieselbe Silbermenge abgeschieden. Die Anordnung des Zellencoulometers und seine Handhabung war der von Richards angegebenen durchaus ähnlich. Als Diaphragmen dienten kleine Zylinder aus Pukallscher Masse, ca. 6 cm hoch mit 13 mm lichter Weite, die Wandstärke betrug ca. 1 mm. Die durch Auskochen mit Salpetersäure und Wasser gründlich gereinigten Zellen wurden 20 Minuten vor Beginn der Elektrolyse mit der zu untersuchenden Silberlösung gefüllt und der Apparat zusammengestellt, damit die Poren sich vollsaugen und der Widerstand

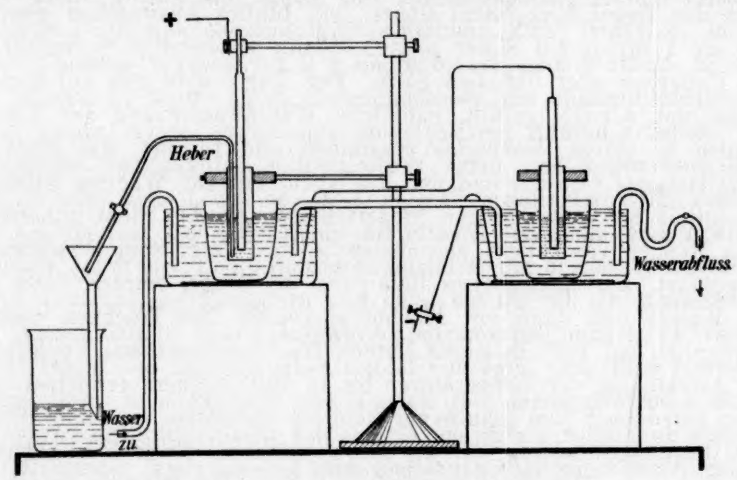


Fig. 1.

des Diaphragmas herabgemindert werden konnte. Wurde jetzt eine Stromstärke von 0·25 Ampère eingeschaltet, so erwärmte sich der im Tiegel befindliche Elektrolyt zeitweilig bis auf 35°. Um die durch Temperaturerhöhung bewirkten Fehler auszuschalten, wurden die Platintiegel von aussen durch fliessendes Leitungswasser gekühlt. Die benutzte Anordnung der Coulometer ist aus Fig. 1 ersichtlich. Es gelang auf diese Weise, während des Versuches im Kathoden- und Anodenraum eine konstante Temperatur von 18·5 bis 20° aufrecht zu erhalten. Zur Erreichung niederer Temperaturen wurde das die Tiegel umgebende Gefäss mit Eis gefüllt. Sollte die Elektrolyse bei höherer Temperatur vorgenommen werden, so konnte das Heizen der mit Wasser gefüllten Kristallisierschale mit dem Bunsenbrenner geschehen. Um die Diffusion der Anodenflüssigkeit nach dem Kathodenraume zu vermeiden, wurde

ähnlich, wie bei Richards, ihr Niveau immer etwas tiefer gehalten, als das der Kathodenflüssigkeit. Zur Vermeidung von Stromverlusten waren die Apparaturen auf Glasscheiben aufgestellt. Sofort nach Stromunterbrechung wurde der Elektrolyt aus den Tiegeln abgegossen und diese mit Wasser von Zimmertemperatur gewaschen; um ein Loslösen von Silberflitterchen möglichst zurückzuhalten, wurde die Ausflussspitze der Spritzflasche beinahe rechtwinklig zu einem Häkchen umgebogen und diese an den obern Rand des Tiegels angelegt, so dass das Wasser jetzt nur durch die Heberwirkung, also unter sehr geringem Druck, ausfloss. Nach je einstündigem Stehen wurde das Waschwasser erneuert und dies dreimal wiederholt, mit dem vierten Waschwasser blieb der Tiegel über Nacht stehen, ein fünftes Auswaschen gewährt, wie die Prüfung auf Silber zeigte, sodann vollständige Sicherheit für das Entfernen aller löslichen Salze. Der Tiegel wird nun auf dieselbe Weise mit Alkohol gefüllt. Sämtliche Waschwässer und der Alkohol wurden in einem Becherglas gesammelt und filtriert, das Filter im Porzellantiegel verascht und der Rückstand mit zur Wägung gebracht; namentlich bei schwammigen Niederschlägen wurden nicht unbeträchtliche Mengen von Silber, ausnahmsweise bis 4 mg, vom Waschwasser fortgeführt. Zur äusserlichen Reinigung der Tiegel wurden diese erst mit Wasser und dann mit Alkohol abgespült. Das Trocknen geschah gewöhnlich bei 160° in einem kleinen Trockenschrank aus Kupferblech mit Asbesthülle, der Temperaturen bis zu 500° bequem erreichen liess. Darin befand sich zum Schutze vor Staub ein viereckiger, auf seiner breiten Seite liegender Glastrog, der die Tiegel aufnahm. Nach dem Abkühlen und Stehen im Wägezimmer wurde gewogen. Die Wägung wurde auf einer Wage ausgeführt, die durch Ablesen der Schwingungen Gewichtsdifferenzen von 0·05 mg noch gut festzustellen gestattete. Bei der Prüfung der Güte der Wage spielte bei mehrfacher Wiederholung derselben Wägung der Zeiger genau auf denselben Punkt ein. Auch beim Vertauschen der Schalenbelastungen spielte der vorher auf 0 eingestellte Zeiger wieder genau auf 0 ein. Die Wägungen selbst wurden nach der Differenzmethode ausgeführt. Die Gewichte waren untereinander sorgfältig verglichen. Eine Korrektion auf den luftleeren Raum und die Berücksichtigung des vom Silber eingeschlossenen Wassers, nach Richards weniger als ein Teil in 10000, konnte unterbleiben, da es sich für beide Tiegel um dieselbe Menge handeln würde. Übrigens kommt es bei meinen Versuchen weniger auf die absoluten, sondern mehr auf die relativen in verschiedenen Silbercoulometern abgeschiedenen Silbermengen an.

2. Bereitung der benutzten Silbernitrat- und Fluoridlösungen.

Die neutralen Silbernitratlösungen wurden aus reinstem käuflichem, nochmals umkristallisiertem Salze durch Lösen in Wasser in wechselnder Konzentration hergestellt.

Die Lösungen von Fluorsilber[1]) wurden durch Neutralisation von starker wässeriger Flussäure mit Silberoxyd erhalten. Anfangs verwendete ich eine 45%ige gereinigte Flussäure (Flussäure I), welche in einer Ceresinflasche bezogen war. Bei der Prüfung auf Reinheit ergab sich für 45 g ein Abdampfrückstand von 0·009%, wovon beim Glühen die Hälfte verflüchtet wurde. Schwefelsäure war in Spuren nachweisbar, dafür keine alkalischen Erden. Die mit Schwefelammonium versetzte Flussäure zeigte eine schwachgrünliche Färbung. Zwei Tropfen $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$-Lösung ergaben für 2 g Säure bereits eine deutliche Rötung. Das Silberoxyd wurde durch Eintropfenlassen von Silbernitratlösung in wenig überschüssige Natronlauge unter starkem Rühren erhalten. Das verwendete Natronhydrat enthielt etwas Chlor, das entstandene $AgCl$ verblieb aber beim Lösen des Ag_2O in HF im abfiltrierten Rückstande. Das Auswaschen des Silberoxyds mit oftmals erneutem Wasser wurde ebenfalls durch energisches Rühren unterstützt. Das braunschwarze Oxyd wurde zunächst auf Tontellern und dann bei 60° im Trockenschranke von Wasser befreit. Eine quantitative Analyse ergab noch einen Wassergehalt von 0·5%, zugleich einen Gehalt von 4·5% CO_2. Eine gewogene Menge dieses Silberoxyds wurde langsam mit der äquivalenten Menge Flussäure zusammengebracht, dabei zeigte sich, dass eine nicht unbeträchtliche Menge des Oxyds ungelöst blieb, was wohl auf Oberflächenverdichtung durch die Trocknung zurückzuführen ist. Dieser Übelstand wurde bei der Verwendung von frischgefälltem, feuchtem Silberoxyd sofort beseitigt. Der jetzt verbleibende geringe Rückstand wurde abfiltriert, und der Silbergehalt der Fluoridlösung durch Titration mit Rhodankaliumlösung nach Volhard ermittelt. Aus der so gewonnenen konzentrierten Fluorsilberlösung konnte durch Verdünnen mit Wasser jede gewünschte Lösung geringerer Konzentration hergestellt werden.

Die Verarbeitung der Silberfluoridlösungen und ihre Aufbewahrung geschah zunächst in Gefässen aus Zelluloid. Dünne, durchsichtige Zelluloidplatten wurden in Wasser auf ca. 60° erwärmt, sie lassen sich dann leicht biegen und werden mit Aceton oder Essigsäure-Äthylester gekittet. So erhielt ich Flaschen, Bechergläser, Trichter, Mensuren und Tröge von jeder gewünschten Form und Grösse.

[1]) Gore, Proc. Roy. Soc. 18, 157.

Beim Arbeiten mit Fluoridlösungen in solchen Gefässen stellten sich aber Missstände heraus, die die Verwendung von Zelluloidgefässen für genauere Versuche unmöglich machten. In neutralen Fluorsilberlösungen, die in ihnen aufbewahrt waren, lag das elektrochemische Äquivalent des Silbers um 0·12% höher, als in den entsprechenden, aber nur in Glasgefässen hergestellten und aufbewahrten Nitratlösungen. In für Flussäure 1·0-, 0·3-, 0·01- und 0·004-norm. Silberfluoridlösung konnten für jede Acidität verschiedene Werte des Äquivalents erhalten werden; die stark sauren Lösungen geben bis 0·63% weniger, die 0·004-norm. saure Lösung aber dieselbe Menge Silber, wie beim Nitrat. Eine Erklärung dieser Erscheinung brachten erst Versuche mit andern Fluorsilberlösungen, die unter ausschliesslicher Benutzung von Platingefässen bereitet und aufbewahrt wurden. Die dabei verwendete Flussäure liess ich von der Firma W. C. Heraeus in eine mir von Herrn Privatdozent Dr. Thiele gütigst geliehene Platinflasche unmittelbar destillieren (Flussäure II). Die Berührung der Fluorsilberlösung mit organischen Substanzen wurde sorgfältig vermieden. Tatsächlich zeigten bei der Elektrolyse die in Zelluloidgefässen aufbewahrten Lösungen gegenüber diesen die eben erwähnten zwischen Fluorid und Nitrat gefundenen Differenzen. Aus dem Zelluloid werden offenbar Kolloidbestandteile herausgelöst, die vielleicht mit dem positiven Strome wandern, jedenfalls an der Kathode abgeschieden werden. Beim Trocknen der Tiegel werden sie voraussichtlich zerstört, der daraus entstandene Kohlenstoff gelangt aber mit zur Wägung. Die zu den weitern Versuchen benutzten Silberfluoridlösungen wurden stets nur in Platingefässen hergestellt und aufbewahrt.

B. Elektrolyse 0·7-norm. Silbernitrat- und neutraler und saurer 0·7-norm. Silberfluoridlösungen.

1. Versuche mit dem Fliesspapiercoulometer.

Im Fliesspapiercoulometer wurde zunächst eine 0·7-norm. Silbernitratlösung mit einer neutralen, später mit einer für Flussäure 0·3-norm. Silberfluoridlösung verglichen. Die Stromstärke betrug in allen Fällen 0·25 Amp., die Temperatur 18°, die Dauer der Elektrolyse ca. 45 Minuten. Als Kathoden dienten die kleinern der vier Platintiegel.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	AgF 0·7-norm. neutral	$AgNO_3$. 0·7-norm.	Differenz in mg	Mittel der Differenz in % d. ausgesch. Silbers
1	0·78155 g Ag	0·78175 g Ag	— 0·2	— 0·023%
2	0·79275 g Ag	0·79290 g Ag	— 0·15	

Die Fluorsilberlösung ist für *HF* 0·3-norm. und mit Flussäure I nur in Platin hergestellt.

Versuch Nr.	*AgF* 0·7-norm. neutral	$AgNO_3$. 0·7-norm.	Differenz in mg	Mittel der Differenz in % d. ausgesch. Silbers
3	0·81000 g *Ag*	0·81005 g *Ag*	— 0·05	
4	0·72655 g *Ag*	0·72675 g *Ag*	— 0·20	— 0·013 %
5	0·78330 g *Ag*	0·78340 g *Ag*	— 0·10	
6	0·75185 g *Ag*	0·75190 g *Ag*	— 0·05	

Die Fluorsilberlösung ist für *HF* 0·3-norm. und mit Flussäure II nur in Platin hergestellt.

Versuch Nr.	*AgF* 0·7-norm. neutral	$AgNO_3$. 0·7-norm.	Differenz in mg	Mittel der Differenz in % d. ausgesch. Silbers
7	0·77700 g *Ag*	0·77715 g *Ag*	— 0·15	
8	0·79070 g *Ag*	0·79080 g *Ag*	— 0·10	— 0·013 %
9	0·75185 g *Ag*	0·75190 g *Ag*	— 0·05	

Versuchsergebnisse: Aus Tabelle 1 ergibt sich, dass in einer neutralen Silberfluoridlösung das elektrochemische Äquivalent des Silbers um 0·023 % tiefer als in Silbernitratlösung gefunden wird, in 0·3-norm. flussauren Silberfluoridlösungen hingegen liegt der Wert nur um 0·013 % tiefer als in einer gleich konzentrierten neutralen Silbernitratlösung. Die Verwendung von mit Ceresin in Berührung gewesener Flussäure zur Darstellung der Fluoridlösung (Versuche 3—6) ist unbedenklich.

2. Versuche mit dem Zellencoulometer.

Zunächst galt es, zu untersuchen, ob man mit der oben beschriebenen Arbeitsweise in zwei Zellencoulometern, die mit derselben Lösung beschickt sind, übereinstimmende Silbermengen abscheiden kann. Die Versuche 18 und 19, beide mit 0·7-norm. $AgNO_3$-Lösung ausgeführt, lassen darüber keinen Zweifel. In den Versuchen 20 bis 25 wurden zunächst Zellen- und Fliesspapiercoulometer miteinander verglichen. Beide enthielten dieselbe Silberlösung. Als Kathoden fanden die grössern Tiegel von 35 ccm Fassungsvermögen Verwendung. In den folgenden Versuchen (26 bis 33) wurden Zellencoulometer mit verschiedenen Elektrolyten beschickt und so die aus Nitratlösung abgeschiedene Silbermenge mit der aus neutraler und verschieden stark saurer Fluoridlösung verglichen.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Coulometer 1	Coulometer 2	Differenz in mg	Differenz in %
18	0·78935 g *Ag*	0·78930 g *Ag*	+ 0·05	keine
19	0·81245 g *Ag*	0·81250 g *Ag*	— 0·05	

a. 0·7-norm. $AgNO_3$-Lösung mit und ohne Zelle.

Versuch Nr.	mit Zelle	ohne Zelle	Differenz in mg	Mittlere Differenz in % des Gesamtsilbers
20	0·82545 g *Ag*	0·82595 g *Ag*	— 0·50	— 0·056 %
21	0·79350 g *Ag*	0·79395 g *Ag*	— 0·45	
b. 0·7-norm. *AgF* neutral mit und ohne Zelle.				
22	0·77060 g *Ag*	0·77110 g *Ag*	— 0·5	— 0·051 %
23	0·78985 g *Ag*	0·79015 g *Ag*	— 0·3	
c. 0·7-norm. *AgF*. 0·3-norm. *HF* mit und ohne Zelle.				
24	0·77470 g *Ag*	0·77490 g *Ag*	— 0·2	— 0·035 %
25	0·81665 g *Ag*	0·81700 g *Ag*	— 0·35	
d. 0·7-norm. *AgF* neutral mit Zelle, 0·7-norm. $AgNO_3$ mit Zelle.				
26	0·86515 g *Ag*	0·86505 g *Ag*	+ 0·10	
27	0·79725 g *Ag*	0·79685 g *Ag*	+ 0·40	+ 0·024 %
28	0·79740 g *Ag*	0·79730 g *Ag*	+ 0·10	
e. 0·7-norm. *AgF*, 0·3-norm. *HF* mit Zelle, 0·7-norm. $AgNO_3$ mit Zelle.				
29	0·76960 g *Ag*	0·76910 g *Ag*	+ 0·50	
30	0·86910 g *Ag*	0·86885 g *Ag*	+ 0·25	+ 0·065 %
31	0·84955 g *Ag*	0·84920 g *Ag*	+ 0·35	
Anordnung wie e, in Versuch 32 *AgF*. 5-norm. *HF*, in Versuch 33 eben sauer.				
32	0·89925 g *Ag*	0·89810 g *Ag*	+ 1·15	+ 0·13 %
33	0·63470 g *Ag*	0·63455 g *Ag*	+ 0·15	+ 0·024 %

Versuchsergebnisse: In Tabelle 2 zeigt Versuch 20 und 21, dass die vom gleichen Strome abgeschiedene Silbermenge bei Verwendung des Zellencoulometers für Silbernitrat gegenüber dem Fliesspapiercoulometer um 0·056% tiefer gefunden wird, das ist eine Zahl, die mit der Richardsschen von 0·058% für den Unterschied zwischen Rayleighscher Form und seiner Zelle nahesteht.

Bei neutraler Fluoridlösung wurde ebenfalls eine Differenz, und zwar von fast gleichem Werte, nämlich 0·051%, gefunden, um die das Zellencoulometer weniger Silber als das Fliesspapiercoulometer gibt. Nach den Versuchen 3 bis 9 ist es auffallend, dass diese Differenz der für Nitratlösungen etwa gleich ist, da sich dort zeigte, dass im Fliesspapiercoulometer aus einer Fluoridlösung 0·023% Silber weniger als aus Nitratlösung abgeschieden wird, und da anderseits die Versuche 26 bis 28 ein Mehrgewicht für das Zellencoulometer mit Fluoridlösung ergaben; freilich ist bei letzterm Versuche durch die besonders hohe Differenz bei Versuch 27 das Mittel vielleicht zu hoch ausgefallen. Aber doch sollte der Unterschied zwischen Fliesspapier- und Zellencoulometer bei Fluoridlösungen kleiner als bei Nitratlösungen sich er-

geben. Die Unsicherheit liegt wohl in den, wie man sieht, recht schwankenden Ergebnissen der mit Fluoridlösung arbeitenden Zellencoulometer. Die Erklärung für deren besonderes Verhalten ergeben Versuche 24, 25 und besonders 29 bis 33; denn sie zeigen, dass im Zellencoulometer aus Fluoridlösungen ein um so schwererer Kathodenniederschlag gegenüber dem aus Nitratlösungen abgeschieden wird, je stärker sauer die Fluoridlösung ist. Aus der Tabelle ersieht man aber schon deutlich, dass mit steigender Acidität der Fehler immer beträchtlicher wird; in einem für *HF* 5-norm. Elektrolyten ergibt das Zellencoulometer einen um 0·13% höhern Wert als das Fliesspapiercoulometer.

Die Anwendung des Zellencoulometers bringt offenbar für das Fluorid neue Fehler in das Silbercoulometer. Ich vermutete, dass die Fehlerquelle in der Angreifbarkeit der Zellensubstanz durch Silberfluoridlösung zu suchen sei. Tatsächlich greift selbst ganz neutrale Silberfluoridlösung Glasgefässe bei längerm Stehen sichtbar an; bei der grossen Oberfläche, welche die Poren eines Diaphragmas der Lösung darbieten, muss die Angreifbarkeit eine viel grössere sein als bei Glasgefässen. Die Angreifbarkeit muss ferner steigen, wenn der Elektrolyt freie Flussäure enthält. Die entstehende Kieselflusssäure würde mit AgF zur Entstehung von Ag_2SiF_6 und neuer HF führen, die weiter auf das Diaphragma lösend wirken könnte. Es ist nach dieser Überlegung noch zu beweisen, dass man aus Kieselfluorsilberlösungen tatsächlich wesentlich schwerere Niederschläge erhält, was später gezeigt werden konnte. Man sieht aber hieraus, dass ein Vergleich von Fliesspapier- und Zellencoulometer mit Fluoridlösungen nicht durchführbar, Silberfluoridlösung im Zellencoulometer ein ungeeigneter Elektrolyt ist.

C. Änderung der Arbeitsbedingungen und ihr Einfluss auf die kathodisch abgeschiedene Silbermenge.

1. Steigerung der Temperatur des Elektrolyten.

Es wurde schon in der Einleitung betont, dass eine Temperatursteigerung der im Coulometer elektrolysierten Silberlösung ein höheres Äquivalent ergibt, falls ein Fliesspapiercoulometer benutzt wird. Diese Erscheinung wurde von Lord Rayleigh und von Th. Richards festgestellt. Im scheinbaren Gegensatz dazu stehen Resultate von Smith, Mather und Lowry, welche fanden, dass eine Temperaturverschiebung bis 90° auf die kathodisch abgeschiedene Silbermenge keinen Einfluss habe, freilich in einem Hebercoulometer, also bei Fernhaltung der Anodenflüssigkeit von der Kathode. Bei den von mir in dieser Richtung

unternommenen Versuchen wurde der Temperaturunterschied möglichst gross gewählt. Das eine der Coulometer war durch Eis auf 0° gekühlt, die Temperatur des andern wurde durch ein Wasserbad auf 90° gehalten. Gearbeitet wurde in den beiden grössern der vier Tiegel, die Stromstärke betrug, wie immer, 0·25 Amp., die Dauer der Versuche ungefähr 45 Minuten. Es wurden sowohl Fliesspapiercoulometer miteinander verglichen wie auch Zellencoulometer in der bereits erwähnten Anordnung. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3.

1. Versuche mit Fliesspapiercoulometern.

Versuch Nr.	Coulometer 1, 90°	Coulometer 2, 0°	Differenz in mg	Mittlere Differenz in % d. Gesamt-*Ag*
a. Die Coulometer enthalten 0·7-norm. $AgNO_3$-Lösung.				
36	1·00485 g *Ag*	1·00390 g *Ag*	+ 0·95	
37	0·77335 g *Ag*	0·77285 g *Ag*	+ 0·90	+ 0·10%
38	0·76230 g *Ag*	0·76150 g *Ag*	+ 0·80	
b. Die Coulometer enthalten 0·7-norm. *AgF*-Lösung neutral.				
39	0·79075 g *Ag*	0·78975 g *Ag*	+ 1·00	
40	0·81530 g *Ag*	0·81410 g *Ag*	+ 1·20	+ 0·16%
41	0·75675 g *Ag*	0·75525 g *Ag*	+ 1·50	

2. Versuche mit Zellencoulometern.

Versuch Nr.	Coulometer 1, 90°	Coulometer 2, 0°	Differenz in mg	Mittlere Differenz in % d. Gesamt-*Ag*
a. Die Coulometer enthalten 0·7-norm. $AgNO_3$-Lösung.				
42	0·89380 g *Ag*	0·89290 g *Ag*	+ 0·90	+ 0·10%
b. die Coulometer enthalten 0·7-norm. *AgF* neutral.				
43	0·86755 g *Ag*	0·86635 g *Ag*	+ 1·2	+ 0·15%
44	0·84390 g *Ag*	0·84260 g *Ag*	+ 1·3	

In den Versuchen 36 bis 38 wurde in dem bei 90° arbeitenden Coulometer das Silber nicht in der gewöhnliehen Form ausgeschieden, das Tiegelinnere war vielmehr mit lauter kleinen Silberhalbkugeln von ungefähr $^1/_4$ cm Radius bedeckt.

Aus Tabelle 3 erkennt man deutlich, dass eine Temperaturerhöhung eine nicht unbeträchtliche Erhöhung des elektrochemischen Äquivalents zur Folge hat, und zwar für beide Coulometerarten. Beim Nitrat beträgt diese im Mittel 0·10%, und zwar sowohl für das Fliesspapier- wie für das Zellencoulometer. Beim Fluorid findet man eine solche von 0·16, bzw. 0·15% für beide Coulometer. Führt man die Differenz auf das Vordringen der Anodenlauge zur Kathode zurück, so ergibt sich, dass das Diaphragma bei höherer Temperatur keinen Schutz vor der Diffusion der anodisch gebildeten fehlerbedingenden Produkte nach dem

Kathodenraum bietet, auch das Zellencoulometer unter Umständen zu hohe Silbergewichte an der Kathode gibt. Dies bestätigt nur einen Befund von Guthe, nach dem bei zu langer Benutzung eines Zellencoulometers ebenfalls zu hohe Werte erhalten wurden, da die Anodenlösung hier auch bei gewöhnlicher Temperatur Zeit fand, bis in den Kathodenraum vorzudringen.

2. Arbeiten in einer CO_2-Atmosphäre.

Durch einige Versuche von Myers war festgestellt, dass aus mit CO_2 gesättigten Silbernitratlösungen kathodisch weniger Silber abgeschieden wird als bei Gegenwart von Luft. Diese auffallenden Ergeb-

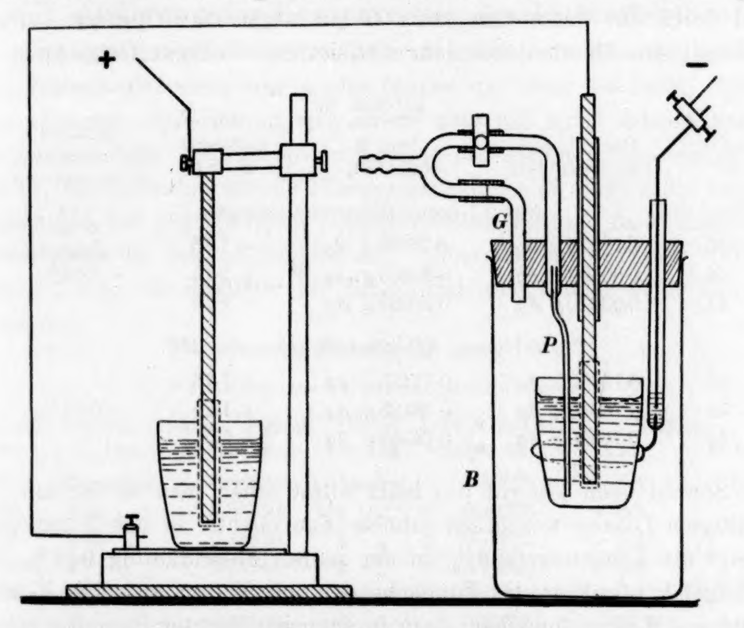


Fig. 2.

nisse sollten kontrolliert und dann auch an Silberfluoridlösungen geprüft werden. Dabei war auch folgender Gesichtspunkt bestimmend: Durch die Versuche 1 bis 9 war ermittelt, dass aus sauren Fluoridlösungen im Fliesspapiercoulometer im Mittel 0·10% Silber weniger abgeschieden wird als aus gleich konzentrierten neutralen Lösungen. Die Versuche waren bei Luftzutritt ausgeführt worden. Es entstand nun die Frage, ob jene Differenz etwa auf Entladung der Wasserstoffionen unter der depolarisierenden Wirkung des im Elektrolyten gelösten Luftsauerstoffs zurückgeführt werden könne. Der gelöste Sauerstoff konnte

dadurch entfernt werden, dass der Strom eines indifferenten Gases, als welches CO_2 gewählt wurde, längere Zeit den Elektrolyten passierte. Die Versuche wurden mit Fliesspapiercoulometern ausgeführt, das eine in der Anordnung, wie es bei den Versuchen 1 bis 9 benutzt wurde, das andere in der Einrichtung, wie es Fig. 2 zeigt. Das Becherglas B wird zunächst mit CO_2 gefüllt, und dann der Gummistopfen, der sämtliche Armaturen trägt, eingesetzt. Eine Stunde vor Beginn der Elektrolyse wird ein langsamer Kohlensäurestrom durch die Platinkapillare P in die im Platintiegel befindliche Silberlösung geschickt. Die CO_2 wurde einer Bombe entnommen, sie passierte drei Waschflaschen, eine mit Bicarbonat und zwei mit Silbernitratlösung. Während der Elektrolyse wird durch das Gaszuleitungsrohr G ein langsamer CO_2-Strom aufrecht erhalten; das Ableitungsrohr für CO_2 ist in der Figur fortgelassen.

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Coul. 1, mit CO_2 behandelt	Coul. 2 ohne CO_2	Differenz in mg	Mittlere Differenz in % d. Gesamt-Ag
	Für 0·7-norm. Silbernitratlösungen.			
45	0·75375 g Ag	0·75200 g Ag	+ 1·75	
46	0·80650 g Ag	0·80435 g Ag	+ 2·15	+ 0·26 %
47	0·59270 g Ag	0·59095 g Ag	+ 1·75	
	Für 0·7-norm. Silberfluorid, 0·3-norm. HF.			
48	0·77650 g Ag	0·77475 g Ag	+ 1·75	
49	0·76310 g Ag	0·76195 g Ag	+ 1·15	+ 0·21 %
50	0·76550 g Ag	0·76350 g Ag	+ 2·0	

Sowohl beim Fluorid wie beim Nitrat erhält man in der mit CO_2 gesättigten Lösung wesentlich erhöhte Äquivalente. In der Nitratlösung beträgt die Erhöhung 0·26 %, in der sauren Fluoridlösung 0·21 %. Das ist ungefähr das Vier- bis Fünffache der von Myers zwischen Kohlensäure und Luft gefundenen, dazu in entgegengesetzter Richtung liegenden Differenz. Das auffallende Ergebnis von Myers wird also nicht bestätigt, dafür ein ganz entgegengesetztes, in seiner Art ebenfalls sehr auffallendes Resultat gefunden. Die Frage nach der Mitwirkung der $H^{\cdot}$ an der Entladung wird hierdurch noch nicht entschieden. Dies war erst durch spätere Versuche (Tabelle 10) möglich. Die in Silberfluoridlösung enthaltene Flussäure ist für vorstehendes Resultat kaum von Einfluss. Die bei beiden Lösungen auftretende positive Differenz ist fast gleich und würde wohl vollständig übereinstimmen, wenn der Wert von Versuch 49 höher läge, dabei hat sich wahrscheinlich ein Versuchsfehler eingeschlichen. Die Abweichungen meiner Zahlen von denen Myers

können vielleicht in den später behandelten Versuchen über das Argento-Argentigleichgewicht eine Erklärung finden.

Immer zeigten die zu schweren Niederschläge bräunliche Flecken, die beim Trocknen nicht vollkommen verschwanden. Von einem Schwefelwasserstoffgehalte der Kohlensäure konnten sie infolge der Waschung des Gases mit Silbernitratlösung nicht herrühren. Man wird hierbei an Versuche von Kahle erinnert, der in ganz schwach saurer Nitratlösung stets besonders schwere und auch stellenweise dunkle Flecken aufweisende Silberniederschläge beobachtete; doch verschwand hier die Dunkelfärbung schon bei 30 bis 40° wieder.

3. Änderung der Konzentration des Elektrolyten.

Von zwei in denselben Stromkreis eingeschalteten Fliesspapier- oder zwei Zellencoulometern wurde eins immer mit einer 1·0-norm. $AgNO_3$ oder 1·0-norm. AgF-Lösung, das andere aber mit einer entsprechenden verdünntern oder konzentriertern Lösung des gleichen Silbersalzes beschickt. Als Kathoden für die Fliesspapiercoulometer dienten die kleinen Platintiegel, bei dem geringen Lösungsvolumen konnten recht merkliche Unterschiede in den abgeschiedenen Silbermengen erwartet werden. Tabelle 5 zeigt die Resultate für Silbernitrat- und Tabelle 6 für Fluoridlösungen.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Konz. d. Lsg.	Daraus abgesch. Silber in g	Konz. d. Lsg.	Daraus abgesch. Silber in g	Differenz in mg	Differenz in %
	1. Versuche im Fliesspapiercoulometer.					
51	0·1-norm.	0·66335	1-norm.	0·66375	— 0·4	— 0·060
52	0·25 „	0·83250	1 „	0·83270	— 0·2	— 0·022
53	0·25 „	0·78810	1 „	0·78825	— 0·15	
54	4 „	0·78940	1 „	0·78920	+ 0·2	+ 0·025
55	4 „	0·77250	1 „	0·77230	+ 0·2	
56	8 „	0·67590	1 „	0·67595	— 0·05	— 0·006
	gebr.					
57	8 „	1·07260	1 „	1·08812	— 11.4	— 1·06
	2. Versuche mit Zellencoulometern.					
58	0·2-norm.	0·61380	1-norm.	0·61390	— 0·1	— 0·016
59	0·2 „	0·56200	1 „	0·56210	— 0·1	
60	0·5 „	0·82540	1 „	0·82540	keine	—
61	0·5 „	0·79630	1 „	0·79635	— 0·05	
62	4 „	0·79765	1 „	0·79780	— 0·15	— 0·006
63	4 „	0·78800	1 „	0·78795	+ 0·05	
64	8 „	0·82020	1 „	0·81910	+ 1·1	+ 0·13
65	8 „	0·79555	1 „	0·79455	+ 1·0	

Tabelle 6.

1. Versuche im Fliesspapiercoulometer.

Versuch Nr.	Konz. d. Lsg.	Daraus abgesch. Silber in g	Konz. d. Lsg.	Daraus abgesch. Silber in g	Differenz in mg	Differenz in %
66	0·5-norm.	0·78340	1-norm.	0·78365	— 0·25	— 0·038
67	0·5 „	0·81495	1 „	0·81530	— 0·35	
68	2 „	0·75180	1 „	0·75180	keine	—
69	2 „	0·80960	1 „	0·80955	+ 0·05	
70	4 „	0·75010	1 „	0·74980	+ 0·30	+ 0·042
71	4 „	0·81370	1 „	0·81335	+ 0·35	
72	8 „	0·78120	1 „	0·78110	+ 0·10	+ 0·016
73	8 „	0·79440	1 „	0·79425	+ 0·15	

2. Versuche im Zellencoulometer.

Versuch Nr.	Konz. d. Lsg.	Daraus abgesch. Silber in g	Konz. d. Lsg.	Daraus abgesch. Silber in g	Differenz in mg	Differenz in %
74	0·5-norm.	0·82205	1-norm.	0·82215	— 0.10	— 0·0093
75	0·5 „	0·79375	1 „	0·79380	— 0·05	
76	2 „	0·78440	1 „	0·78440	keine	—
77	2 „	0·81570	1 „	0·81575	— 0·05	
78	4 „	0·83315	1 „	0·83300	+ 0·15	+ 0·015
79	4 „	0·79905	1 „	0·79895	+ 0·10	
80	8 „	0·77460	1 „	0·77330	+ 1·30	+ 0·17
81	8 „	0·78825	1 „	0·78685	+ 1·40	

Versuchsergebnisse. Betrachtet man die Resultate für Silbernitratlösungen, so zeigt namentlich das Fliesspapiercoulometer eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten. Bei verdünnten 0·1 bis 0·25-norm. Lösungen wird etwas zu wenig Silber abgeschieden. Beim Arbeiten mit 0·1-norm. Nitratlösung erhält man meist schwammige, teils schwarzgefärbte Niederschläge, oft wachsen auch lange Nadeln nach der Anode und führen Kurzschlüsse herbei. In 4-norm. Lösung zeigt sich der Einfluss der Konzentration durch eine Mehrabscheidung von Silber. Etwas abweichend gestalten sich die Verhältnisse in achtfach normaler Nitratlösung. Kurze Zeit nach dem Einschalten des Stromes bildeten sich um die Anode braune Wolken, die Stromstärke ging zurück. Durch fortwährendes Ausschalten von Widerstand konnten eine Zeitlang die üblichen 0·25 Amp. aufrecht erhalten werden, doch geht schliesslich, trotz Wegnehmen allen Widerstands, die Stromstärke auf 0·1 Amp. zurück; an der Anode entwickelt sich Sauerstoff. Der Elektrolyt ist deutlich salpetersauer geworden. Die abgeschiedene Silbermenge ist bis auf 0·05 mg der aus 1-norm. Lösung gleich. Wird der nach beendigtem Versuch abgegossene Tiegelinhalt nochmals der vergleichenden Elektrolyse unterworfen (Versuch 57), so setzt sofort an der Anode eine Gasentwicklung ein. Der Geruch, obwohl von irgendeiner Beimengung, vielleicht mitgerissener Salpetersäure verändert, lässt auf

einen Ozongehalt des Sauerstoffs schliessen. Von der Anode her verbreitete sich ein schwarzes Pulver durch den Elektrolyten, gegen Ende des Versuchs war es wieder gelöst, was auf die starke Bildung von Salpetersäure zurückzuführen ist und entsprechende Versuche von Leduc bestätigt. Die Stromstärke, die anfangs durch Ausschalten sämtlichen Widerstands auf 0·1 Amp. zu halten war, begann eben zu steigen, als der Versuch unterbrochen wurde. Wie sich beim Herausnehmen der Anode zeigte, war das umgebende Fliesspapier vielfach durchlöchert. Die Anode selbst war von einer dünnen Schicht einer braunschwarzen Substanz überzogen und ganz unregelmässig angegriffen. Namentlich an einer Stelle war bis in die Mitte des Silberstabes ein Loch mit unregelmässigen Rändern eingefressen. Der braune Überzug, das Ansteigen des Widerstands und der unregelmässige Angriff der Anode, sowie die daran auftretende Gasentwicklung und Säurebildung lassen schliessen, dass in diesen starken Nitratlösungen eine Silberanode durch Umkleidung mit auskristallisierendem Salz zur unlöslichen Anode wird. Das Auskristallisieren von Salz an der Anode beobachte Lord Rayleigh[1]) auch bei einer Silberchloratlösung und betont, dass die Fliesspapierhülle durch Behinderung der freien Zirkulation dies begünstigt. Ähnliches liegt, wie die entsprechenden Versuche mit dem Zellencoulometer beweisen, auch für Nitratlösungen vor. Der Silberniederschlag im Tiegel war anfangs braun gefärbt, schliesslich wieder schön weiss. Am Boden war seine Dicke auffallend gering, es ist wahrscheinlich, dass die anodisch gebildete Salpetersäure, welche ja zu Boden herabfällt, bereits abgeschiedenes Silber wieder löste oder der kathodischen Reduktion unterlag. Auf diese Weise und durch die Wiederauflösung des anfangs herabgefallenen Superoxyds wäre der beobachtete grosse Verlust von 1·06% Silber zu erklären.

Bei den Versuchen 58 bis 65, wo nur in Zellencoulometern gearbeitet wurde, treten die im Fliesspapiercoulometer beobachteten Differenzen nur noch in weit geringerm Grade auf. Die 1-norm. $AgNO_3$-Lösung gibt in diesen Fällen nicht wesentlich andere Werte, als 0·2-, 0·5- und 4-norm. Lösung. Erst bei der achtfach normalen steigt auch im Zellencoulometer der Fehler und wird jetzt erheblich positiv, es werden 0·13% Silber mehr abgeschieden. Bemerkenswert ist, dass beim Arbeiten mit der Zelle, also ohne Fliesspapierumhüllung, ein Passivwerden der Silberanode nicht eintrat, was sich leicht erklärt, wenn man, wie oben angenommen, das Passivwerden auf eine Deckschicht auskristallisierten Silbernitrats zurückführt. In dem kleinen, zwischen Fliesspapier und

[1]) Phil. Trans. **175**, 432 (1884).

Anode liegenden Raume konnte in der hochkonzentrierten Nitratlösung Sättigung eintreten, in dem grössern Anodenraume des Zellencoulometers war dies verhindert.

Tabelle 6 enthält die Resultate der Versuche mit wechselnder Silberfluoridkonzentration. Auch hier kann man für das Fliesspapiercoulometer, wie beim Silbernitrat, in der verdünnten 0·5-norm. Lösung eine Verminderung des Äquivalentes um 0·038% feststellen, für zweifach normale AgF-Lösung besteht keine Differenz. In vierfach normaler Lösung werden 0·042% Silber mehr abgeschieden, und man sollte für die 8-norm. Lösung einen noch grössern Fehler erwarten. Es tritt aber im Gegenteil auch hier eine Verminderung ein. Im Zusammenhange mit diesen Erscheinungen steht die Bildung von Silbersubfluorid im Anodenschlamm; während von der verdünntern Lösung bis zu 4-norm. von der Anode nur Silberstaub abfällt, ist das bei 8-norm. Fluoridlösung nicht mehr der Fall. Der Silberstab umkleidet sich hier mit einer dichten Hülle von Subfluorid, die Anode wird unlöslich und schliesst so alle auf dem anodischen Inlösunggehen des Silbers beruhenden Fehler aus.

Beim Arbeiten mit dem Zellencoulometer werden bis zu 4-norm. Lösung die auf wechselnder Elektrolytenkonzentration beruhenden Fehler wieder sehr klein, während in 8-norm. Lösung ein starker Anstieg des Fehlers zu bemerken ist. Bei dieser Konzentration arbeitet das Fliesspapiercoulometer anscheinend genauer als das Zellencoulometer. In allen Versuchen, 74 bis 81, tritt Anodenschlamm auf, bei 80 und 81 zugleich Subfluorid, das hier die Anode nicht regelmässig umhüllt, sie also nicht unlöslich macht, sondern nur an einzelnen Stellen der Anode auftritt und zum Teil auf den Boden der Zelle herabfällt.

D. Theoretische Erörterungen.

a) Theoretische Erklärung der bisherigen Versuche.

Die bisherigen Versuche zeigen in Bestätigung zahlreicher frühern Beobachtungen, dass der gleiche Strom durchaus nicht immer genau gleiche, sondern je nach der Arbeitsweise in Silbercoulometern auch etwas wechselnde Silbermengen abscheidet. Die unter gegebenen Bedingungen beobachteten Abweichungen treten in Silbernitratlösungen gesetzmässig, keineswegs etwa unregelmässig, und zwar, wie die Versuche zeigen, im gleichen Masse hervor, wie bei Silberfluoridlösungen.

Ein Ansteigen des Silberäquivalents wird stets durch erhöhte Temperatur hervorgebracht, hierdurch also dieser für das Fliesspapiercoulometer

von Lord **Rayleigh** wie von **Richards** beobachtete Einfluss nur bestätigt. Bei wechselnder Konzentration kann man ebenfalls zu verschiedenen Werten des Äquivalents gelangen, und zwar unterscheiden sich hier die Fliesspapiercoulometer vom Zellencoulometer sehr erheblich. In jenen werden schon aus 1-norm. Lösungen höhere Werte gefunden als aus verdünntern Lösungen, indem selbst noch von 0·5 bis 0·1 normaler Konzentration eine Abnahme der vom gleichen Strom abgeschiedenen Silbermenge beobachtet wurde. Im Zellencoulometer hingegen ist die abgeschiedene Silbermenge von der Konzentration so gut wie unabhängig, bis man zu 4-norm. Lösungen gelangt. Für Silbernitratlösungen haben die Versuche von **Smith** und seinen Mitarbeitern für das von ihnen benutzte, einem Zellencoulometer ähnliche Fliesspapiercoulometer, letzteres bis zu 50%igen (etwa 3-norm.) Lösungen ebenfalls erwiesen. Da in 1-norm. Lösung das Fliesspapiercoulometer eine stärkere Silberabscheidung gibt, als das Zellencoulometer, ist dieser Unterschied beider erklärlich, und es ergibt sich daraus als notwendig, dass die Abweichungen des erstern bei niedriger Silberkonzentration zurückgehen müssen.

Diese Beobachtungen bestätigen nur die **Richards**sche Annahme eines weniger als einwertigen Silberions, da im Argento-Argentigleichgewicht nach **Boses** Beobachtungen bei höherer Temperatur, und ferner zufolge des Massenwirkungsgesetzes bei grösserer $Ag^{\cdot}$-Ionenmenge, die Konzentration der $Ag_2^{\cdot}$-Ionen wachsen muss. Besonders erhärtet wird diese Ansicht durch die Beobachtung, dass in Fluoridlösungen an der Anode das kristallisierte Silbersubfluorid auftritt. Von dieser Auffassung aus ergibt sich für die einzelnen Beobachtungen der vorangehenden Versuche folgende Erklärung:

1. Der Einfluss steigender Konzentration beim Fliesspapiercoulometer besteht, wie gesagt, darin, dass die steigende $Ag^{\cdot}$-Ionenkonzentration auch eine Vermehrung der $Ag_2^{\cdot}$-Ionen herbeiführen muss. Der Einfluss muss aber geringer werden, sobald der normale Verlauf der anodischen Vorgänge gestört wird durch die bei allzuhoher Konzentration gerade im Fliesspapiercoulometer sehr begünstigte Bildung von Deckschichten von auskristallisierendem Silbernitrat, oder indem in starken Fluoridlösungen die Anode von Subfluorid dicht umkleidet wird. Anderseits zeigt die Tatsache, dass solche Deckschichten gerade im Fliesspapiercoulometer auftreten, sehr deutlich, dass jedenfalls immer in diesem dicht um die Anode verhältnismässig konzentrierte Lösungen bestehen und den durch Ag_2-Bildung bedingten Fehler vergrössern. Liegt aber die Hülle des Fliesspapiers der Anode nicht dicht an, sondern

bildet sie wie z. B. bei dem Fliesspapiercoulometer von Smith und seinen Mitarbeitern einen grossen Anodenraum, so müssen schon dadurch die Fehler bedeutend vermindert werden, wie es auch tatsächlich der Fall ist.

2. Die Konstanz des Zellencoulometers ist dadurch bedingt, dass die anodisch gebildeten $Ag_2^{\cdot}$-Ionen durch das Diaphragma an der Mitentladung an der Kathode verhindert werden. Erst bei sehr gesteigerter Konzentration werden im Anodenraum die $Ag_2^{\cdot}$-Ionen so angereichert, dass sie in erheblichem Masse während der Elektrolysendauer durch das Diaphragma wandern. Da im Zellencoulometer eine Ausscheidung von Deckschichten auf der Anode auch in hochkonzentrierten Lösungen nicht erfolgt, steigt der Fehler stetig mit wachsender Konzentration an.

3. Bestätigt wird diese Anschauung dadurch, dass es für das Zustandekommen des Mehrgewichts genügt, wenn die hohe Konzentration nur im Anodenraum herrscht. Die Versuche der Tabelle 7 beweisen dies. Ein mit 0·7-norm. Silbernitratlösung beschicktes, in normaler Weise arbeitendes Zellencoulometer wurde mit einem zweiten verglichen, dessen Kathodenraum ebenfalls 0·7-normale, dessen Zelle aber sehr hoch konzentrierte Nitrat-, bzw. Fluoridlösung enthielt.

Tabelle 7.

Versuch Nr.	Coulometer 1 mit konz. Anod.-Lsg.	Coulometer 2 0·7-norm. Lsg.	Differenz in mg	Differenz in %
a) Versuche mit Silbernitratlösungen.				
82	0·80940	0·80925	+ 0·15	+ 0·037
83	0·79640	0·79595	+ 0·45	
b) Versuche mit Silberfluoridlösungen.				
84	0·82265	0·82195	+ 0·70	+ 0·092
85	0·82100	0·82020	+ 0·80	

4. Bei erhöhter Temperatur wird auch für verdünntere Lösungen die $Ag_2^{\cdot}$-Ionenkonzentration so erheblich, dass sie auch jetzt durch das Diaphragma in den Kathodenraum gelangen kann, besonders weil die Diffusionsgeschwindigkeit jetzt eine sehr viel grössere als bei gewöhnlicher Temperatur ist.

5. Mehrfach elektrolysierte Silberlösungen müssen durch Ansammlung der $Ag_2^{\cdot}$-Ionen immer zuviel Silber geben. Für Silbernitratlösungen ist diese Tatsache durch Rodger und Watson, durch Kahle wie durch Guthe festgestellt, während Smith, Mather und Lowry sie zwar auch bestätigen, den Fehler aber viel kleiner finden als die genannten. Für Silberfluoridlösungen liess sich die Erscheinung, wie

folgende Versuche zeigen, ebenfalls bestätigen. Eine frische, neutrale 0·7-norm. AgF-Lösung wurde zunächst 10 Stunden lang in einem grossen Fliesspapiercoulometer mit 0·25 Amp. elektrolysiert. Mit der so vorbereiteten Lösung wurde ein kleines Fliesspapiercoulometer beschickt, ein zweites enthielt die Ausgangslösung. Die mit $Ag_2^{\cdot}$-Ionen angereicherte Lösung zeigt tatsächlich eine positive Differenz von 0·065 %.

Tabelle 8.

Versuch Nr.	Fliesspapier-coulometer	Zellencoulo-meter	Differenz in mg	Differenz in % d. Gesamtmenge
88	0·83260	0·83210	+ 0·5	im Mittel + 0·065
89	0·83355	0·83275	+ 0·8	
90	0·88390	0·88355	+ 0·35	

Zum Unterschied fanden Smith und seine Mitarbeiter nach 200stündiger Benutzung derselben Lösung — freilich bei völligem Ausschluss von Filtrierpapier — nur ein Zuviel im Silbergewicht von 0·005 %. Dies zeigt aber nur wieder, dass auch dieser Fehler sehr klein wird, wenn man die eine Konzentrierung der Anodenlösung an $Ag_2^{\cdot}$ hindernden Umstände sehr begünstigt.

6. Ebenso wie die Temperaturerhöhung sollte die Erhöhung der Stromdichte — durch Vermehrung der $Ag^{\cdot}$-Ionen dicht an der Anode — eine Erhöhung der $Ag_2^{\cdot}$-Ionenkonzentration hervorbringen. Dem widerspricht freilich die Erfahrung. Zwar fanden Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, dass in grösserer Kathodenschale ein wenig mehr Silber als in einer solchen von der halben Oberfläche erhalten wurde, und haben Schuster und Crossley, die diese Erscheinung bestätigen, sie auf ungleiche anodische Stromverteilung zurückgeführt und durch Benutzung gleich grosser Anoden vermeiden können. Aber Guthe hat sehr sorgsam nachgewiesen, dass auch für das Fliesspapiercoulometer eine Abhängigkeit der Angaben von der anodischen Stromdichte nicht besteht, bis auf eine kleine Abweichung bei zu kleiner Stromdichte, die aber grössere und nicht, wie oben erwartet, geringere Silbermengen gab, als etwas höhere Stromdichten. Auch Smith, Mather und Lowry fanden die anodische Stromdichte als ohne erheblichen Einfluss bei ihren Fliesspapiercoulometern.

Man kann nun freilich manche Gründe finden, aus denen der gedachte Einfluss der anodischen Stromdichte aufgehoben, beziehentlich ins Gegenteil verkehrt wird. So kann eine bei höherer Stromdichte an der Anode entstehende, an $Ag_2^{\cdot}$ verhältnismässig reiche Lösung besonders leicht unter Abgabe von Anodenschlamm wieder zerfallen; anderseits hat bei kleinerer Stromdichte, wenn immer eine bestimmte Silber-

menge abzuscheiden ist, eine schwächer veränderte Anodenlösung eher Zeit, nach der Kathode vorzudringen und hier ihre Ag_2˙-Ionen zu entladen. Alle diese Momente können dahin zusammenwirken, dass der Einfluss der Anodenstromdichte unerheblich wird. Zur nähern Prüfung wurden folgende, in der Tabelle 9 zusammengestellte Versuche ausgeführt:

Es wurde zunächst mit stark verminderter Stromdichte gearbeitet, um zu sehen, wie weit dadurch die zwischen Fliesspapier und Zellencoulometer gefundenen Differenzen verändert werden. Die diesbezüglichen Versuche Nr. 111 und 112 wurden mit Zellen- und Fliesspapiercoulometer in üblicher Anordnung ausgeführt. Die Stromstärke betrug aber nur 0·02 Amp., die Dauer der Elektrolyse infolgedessen 12 Stunden, $D_A = 0{\cdot}007$ Amp./qcm. Das Fliesspapiercoulometer zeigt noch immer die bei Vers. 20 und 21 gefundene positive Differenz, sie ist jetzt mit 0·062% eher noch ein wenig höher als dort gefunden. Es wurde nun so vorgegangen, dass die anodische Stromdichte klein, die Stromstärke und Versuchsdauer aber die alte blieb, es musste also eine weit grössere Anodenfläche als bisher benutzt werden. Bei den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen Nr. 113 bis 115 diente als Kathode eine 300 ccm Elektrolyt fassende Platinschale, als Anode eine runde, in Fliesspapier eingehüllte Feinsilberplatte von 57 qcm Oberfläche mit nach oben rund umgebörtelten Rändern. Das Vergleichscoulometer war ein Zellencoulometer, die Stromstärke 0·25 Amp.; es blieben somit alle Bedingungen der sonstigen Versuche gewahrt, während an der grossen Anode des Schalencoulometers eine Stromdichte $D_A = 0{\cdot}005$ Amp./qcm herrschte. Die kathodisch in beiden Coulometerarten abgeschiedenen Silbermengen stimmen vorzüglich überein. Dies steht nicht mit den Bestimmungen von Guthe im Einklange, wohl aber mit denen von Smith und seinen Mitarbeitern. Mit ihrer Anordnung ist nun die bei Versuch 113—115 insofern ähnlich, als die umgebörtelten Ränder des Anodenblechs einen gewissen Anodenraum herstellen, so dass die anodischen Fehler sowieso kleiner waren.

Danach kehrte ich wieder zur Benutzung kleiner Platintiegel zurück.

Es konnte sein, dass die ziemlich dünnen Anodenstäbe, die hier stets benutzt wurden, und die im Gebrauche sich sehr bald nach unten zuspitzten, an ihrem untern Ende eine schon recht hohe, die zulässige Grenze vielleicht übersteigende anodische Stromdichte aufkommen liessen. Nach den gesetzlich für das Silbercoulometer vorgeschriebenen Normen[1]) soll diese $^1/_5$ Amp. auf 1 qcm nicht übersteigen. Da die Gesamt-

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. **22**, 435 (1901).

stromstärke immer 0·25 Amp. und die eintauchende Oberfläche — neu oder vor jedesmaliger Benutzung entsprechend vorgerichtet — 3·3 qcm betrug, war dies mit einer frischen Anode allerdings nicht zu befürchten, aber bei längerem Gebrauche waren örtliche anodische Stromdichten vom zulässigen Höchstbetrage schon möglich. Da bei den frühern Untersuchungen, bei denen zylindrische Anoden zur Anwendung kamen, diese meist erheblich dicker als die von mir gewöhnlich benutzten von 5 mm waren, wurden auch Zellen mit solchen Anoden untersucht, um etwa vorhandene Einflüsse von Unregelmässigkeiten der anodischen Stromdichte festzustellen. Ich benutzte kurze, stärkere Silberanoden von der Form, wie sie F. Kohlrausch beschreibt.

Aus Feinsilber wurden kleine Zylinder von 13 mm Durchmesser und 14 mm Höhe mit abgerundeten Ecken gegossen, an ihren obern Stirnflächen mit einer Bohrung zum Einführen eines starken Platindrahtes versehen und so, entweder mit Fliesspapier umhüllt oder von einem in Fig. 3 skizzierten kleinen Glastroge umgeben, als Anode verwendet.

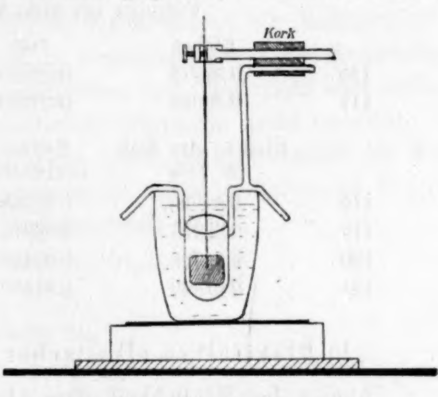


Fig. 3.

Vergleicht man zwei Fliesspapiercoulometer, einmal mit Stab-, zum andern mit solcher Klobenanode, so ergibt sich (Versuch Nr. 116 und 117) trotz der verschiedenen anodischen Stromdichte ($D_A = 0{\cdot}08 : 0{\cdot}04$ Amp./qcm) kein merklicher Unterschied in der kathodisch abgeschiedenen Silbermenge.

Stellt man anderseits durch den Glastrog einen Anodenraum her, in den der nicht umhüllte Kloben gebracht wird, so erhält man mit einem derartigen Coulometer die gleichen Werte, wie mit dem Zellencoulometer (Versuch 118 und 119). Weniger gleichmässig und gut fallen die Resultate aus, wenn man an Stelle des Klobens einen Stab als Anode verwendet, der in dem oberhalb des Glastroges liegenden Teile des Elektrolyts von einem Glasrohr umkleidet sein muss (Vers. 120 und 121).

Nicht unerwähnt mag bleiben, dass die in Fig. 3 wiedergegebene Anordnung einen sehr wenig festhaftenden Silberniederschlag ergibt. Anode und Glastrog wurden fest miteinander verbunden, da sonst beim Auseinandernehmen der Apparatur nach beendeter Elektrolyse sehr leicht Anodenschlammteilchen in den Kathodenraum gelangen und dort

als abgeschiedenes Silber mit zur Wägung gebracht würden. Man erreicht auf diese Weise dasselbe, wie es Kohlrausch dadurch tat, dass er den Elektrolyten bis unter den obern Rand des Glasbechers abheberte, ehe er diesen heraushob.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	Fliesspapier-coulometer	Zellencoulo-meter	Differenz in mg	in % d. Gesamtmenge
111	0·99390	0·99327	+ 0·63	0·062
112	1·02740	1·02680	+ 0·60	
	Schale als Kathode	Zellencoulometer		
113	0·79330	0·79330	—	—
114	0·99645	0·99650	— 0·05	—
115	1·02310	1·02310	—	—
	Versuche mit Silberkloben als Anode:			
	Kloben	Stab		
116	0·82275	0·82270	+ 0·05	—
117	0·80930	0·80930	—	—
	Kloben oder Stab im Trog	Zellen-coulometer		
118	0·83260	0·83265	— 0·05	—
119	0·82975	0·82975	—	—
120	0·83455	0·83435	+ 0·2	0·024
121	0·81340	0·81330	+ 0·1	0·012

b) Elektrolyse alkalischer Silberfluoridlösungen.

Ausser der Möglichkeit, dass Abscheidung von $Ag_2^{\cdot}$-Ionen das Gewicht eines kathodichen Silberniederschlages erhöhen, besteht noch ein anderer Weg, zu schwere Niederschläge zu finden. Dieser ist gegeben durch die Elektrolyse von Lösungen, die mit Silberoxyd digeriert worden sind. Auch hier sind für Silbernitratlösungen namentlich von Kahle und von Richards genaue Bestimmungen ausgeführt, so dass es sich für mich nur um Versuche mit Fluoridlösungen handelte. Diese vermögen, wie schon von Abegg und Immerwahr[1]) beobachtet wurde, viel grössere Mengen Ag_2O, als es Silbernitrat tut, zu lösen. Die anfangs neutrale Lösung, welche blaues Lackmus rötet und rotes bläut, reagiert dann auf Lackmus deutlich alkalisch, während ihre OH'-Konzentration nicht ausreicht, Phenolphtaleïn zu röten. Abegg und Immerwahr nehmen an, dass die Lösung ein komplexes Kation von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $(Ag_2AgOH)^{\cdot}$ enthalte. Ein Kation von der Art

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 142, (1900.)

des $Ag_2^{\cdot}$-Ions konnte bei meinen Versuchen nicht nachgewiesen werden, es hätte sich durch einen Permanganatverbrauch feststellen lassen müssen.

Diese alkalisch reagierenden Flüssigkeiten ergeben je nach der Dauer der Digestion mehr oder weniger erhöhte Äquivalente. Beim Stehen in Glasgefässen scheidet sich daraus ein braunes Pulver ab, welches teils aus Silber, teils aus Silberoxyd besteht. Die frischbereiteten Lösungen Nr. 1 bis 4 wurden im Fliesspapiercoulometer mit $AgNO_3$-Lösung verglichen. Die Resultate zeigt Tabelle 10 (Versuch 10 bis 15).

Dieselben Resultate müssen sich auch einstellen zwischen alkalischer und neutraler Fluoridlösung; dies bestätigen die Versuche 16 und 17.

Wurde ein Coulometer ohne, dass andere mit Zelle, aber beide mit alkalischer Fluoridlösungen gefüllt, in einen Stromkreis geschaltet, so zeigt das Zellencoulometer ein Untergewicht von 0·086 %, während die alkalische Fluoridlösung gegenüber der neutralen ein Mehrgewicht von 0·59 % ergab; dieses rührt also im wesentlichen von der Entladung der komplexen Kationen der Kathodenlösung her. Man sieht aber auch, dass Ag_2O im Elektrolyten die anodischen Störungen nicht beseitigt.

So interessant diese Erscheinungen sind, so kommen sie für die Erklärung der Fehler des Coulometers höchstens mittelbar in Frage, wenn Ag_2-Salz in Lösung durch Luftsauerstoff nach

$$2\,Ag_2NO_3 + O \rightarrow 2\,AgNO_3 + Ag_2O$$

oxydiert wird.

Tabelle 10.

Versuch Nr.	Lösung Nr.	AgF, Ag_2O ca. 1-norm.	$AgNO_3$, 1-norm.	Differenz in mg	in %
10	1	0·80380	0·80175	+ 2·05	+ 0·25
11	1	0·77995	0·77805	+ 1·90	+ 0·60
12	2	0·78575	0·78110	+ 4·65	
13	3	0·82700	0·81965	+ 7·35	+ 0·91
14	3	0·86600	0·85815	+ 7·85	
15	4	0·76530	0·75750	+ 7·80	+ 1·03
Versuch Nr.	**Lösung Nr.**	**$AgF . Ag_2O$ ca. 1-norm.**	**AgF. neutral 0·7-norm.**		
16	1a	0·79575	0·79110	+ 4·65	+ 0·59
17	1a	0·77420	0·76965	+ 4·55	
		ca. 0·7-norm. AgF mit Ag_2O behandelt mit und ohne Zelle:			
34	—	0·86650	0·86730	— 0·8	— 0·086
35	—	0·76240	0·76300	— 0·6	

Es lag nahe, zu ermitteln, ob der Silberniederschlag in diesen Fällen etwa Silberoxyd enthalte. Bei den Versuchen 13 bis 15 mit

einer mittlern Differenz von 7·7 mg müsste der Niederschlag, wenn der Mehrbetrag durch Silberoxydabscheidung verursacht wäre, wie sich leicht berechnen lässt, 0·53 mg Sauerstoff enthalten. Nun ist wohl anzunehmen, dass bei der Trocknung von 160° etwa vorhandenes Ag_2O schon vor der Wägung zersetzt wird; wegen der Vergleichbarkeit der Resnltate konnte auf diese Erhitzung nicht verzichtet werden. Die Farbe des Niederschlags ist schön weiss, das Silber ist meist grosskristallinisch und wenig festhaftend. Nach der ersten Wägung wurden die Tiegel $^1/_2$ Stunde lang auf 265° erhitzt, bei der Wägung stellte sich aber keine Gewichtsabnahme, sondern vielmehr ein kleiner Mehrbetrag von 0·05 mg ein, und zwar gilt dies für alle Niederschläge, welcher Herkunft sie auch seien. Bei $1^1/_2$ stündigem weitern Erhitzen auf 350° konnte allgemein eine Gewichtszunahme von 0·5—0·6 mg beobachtet werden. Diese Resultate stimmen mit der von verschiedenen Forschern[1]) beobachteten Tatsache überein, dass Silber weit über der Zersetzungstemperatur des Silberoxyds Sauerstoff, wahrscheinlich in gelöstem Zustande enthält.

c) Wirkung anwesender Kieselfluorwasserstoffsäure auf die Silberabscheidung aus Fluoridlösungen.

Nach den obigen Erörterungen sollten die aus Nitrat und Fluorid abgeschiedenen Silbermengen stets übereinstimmen, soweit die vom Anodenraum her vorhandenen Fehler sich fernhalten lassen. Dies ist aber nur bei niederer Stromdichte verwirklicht (Tabelle 11). In den Versuchen 86 und 87 waren zwei Zellencoulometer mit 0·7-norm. $AgNO_3$ und 0·7-norm. AgF, 0·3-norm. HF in den gleichen Stromkreis geschaltet. Die Stromstärke betrug $^1/_3$ der sonstigen, 0·08 Ampère, die Dauer der Elektrolyse $2^1/_4$ Stunde.

Tabelle 11.

Versuch Nr.	Coulometer 1 mit 0·7-norm. $AgNO_3$	Coulometer 2 mit 0·7-norm. AgF, 0·3-norm. HF	Differenz in mg	Differenz in %
86	0·74220 g Ag	0·74220 g Ag	0	0
87	0·68680 g Ag	0·68685 g Ag	— 0·05	— 0·007

Die gute Übereinstimmung auch der sauren Fluoridlösung mit der neutralen Nitratlösung zeigt, dass die oben vermutete Mitentladung von $H^·$ im erstern Elektrolyten nicht besteht, dass also der Lufteinfluss auf die Angaben des Silbercoulometers nicht durch die depolarisierende Wirkung auf die Wasserstoffentladung zu erklären ist.

[1]) Berthelot, Compt. rend. **131**, 1159, 66.

Bei höherer als der bei Versuch 86 und 87 benutzten Stromdichte wurden in dem mit Fluoridlösung beschickten Zellencoulometer, wie die Versuche 26 bis 33 lehrten, 0·024 bis 0·13 % schwerere Niederschläge gefunden als beim Nitrat, und zwar ergab sich die Differenz desto positiver, je saurer die Silberfluoridlösung zur Anwendung kommt. Man kann wohl annehmen, dass sich das Tondiaphragma bei höherer Stromdichte merklich erwärmt und dann erst für die umgebende Flusssäure immer angreifbarer wird.

Dass das hierbei entstehende Silbersilicofluorid tatsächlich zu schwere Silberniederschläge gibt, zeigen folgende Versuche.

Die dazu erforderliche Lösung von Ag_2SiF_6 wurde hergestellt durch langsames Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·3, bis diese auf Lackmus nur noch schwach sauer reagierte. Wie bei der Bereitung der Silberfluoridlösungen empfiehlt sich die Verwendung trockenen Silberoxyds nicht, da es nur unvollkommen in Lösung geht. In jedem Falle erhält man eine starke Abscheidung voluminöser Kieselsäure; denn das Lösen des Silberoxyds geht nicht ganz einfach vor sich, sondern es treten dabei Störungen der in einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure vorhandenen Gleichgewichte ein. Diese sind von E. Baur[1]) genauer untersucht worden, wobei sich zeigte, dass in Kieselfluorwasserstoffsäure das Gleichgewicht:

$$H_2SiF_6 \rightleftarrows SiF_4 + 2HF$$

besteht. Wird dieses durch Neutralisation der HF gestört, so wird $Si(OH)_4$ ausgeschieden:

$$SiF_4 + 4H_2O \rightleftarrows Si(OH)_4 + 4HF,$$

wie dies für die Herstellung von Kieselfluorbleilösungen H. Senn[2]) genau erörtert.

Die auf die erwähnte Weise erhaltenen trüben Lösungen wurden filtriert, ihr Silbergehalt mit Rhodanlösung ermittelt und auf den gewünschten Titer 0·7-norm. verdünnt. Einige Vorversuche mit derartigen Lösungen hatten ergeben, dass man bei Anwendung geringer Stromdichten zu glatten, schwach kristallinischen Silberniederschlägen gelangt. Setzte man dem Elektrolyten etwas Gelatine zu (0·1 g pro Liter), so gelangte man zu Niederschlägen, die noch glatter sind. Sie lassen sich in zusammenhängenden Blättchen von der Kathode abziehen, ohne zu zerreissen. Die Rückseite besitzt starken Metallglanz, beim Erhitzen der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 483 (1904).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **11**, 229—245 (1905).

Niederschläge kann man einen Geruch von verbranntem Leim bemerken, sie enthalten also etwas Gelatine. Unter den gleichen Bedingungen geben Silbernitrat- und ebenso Silberfluoridlösung grosskristallinische, wenig festhaftende Niederschläge; daraus ergibt sich, dass für die Dichte und glatte Abscheidung der Metalle, wie Blei, Silber, Kadmium, Zink aus Silicofluoridlösung das Fluorion keine wesentliche Rolle spielt. Die Form des Silberniederschlags aus der Silicofluoridlösung erschien zunächst sehr günstig, so dass anfangs eine Vereinfachung des Silbercoulometers dadurch erhofft wurde, weil dieses dann Form und Benutzungsart des Kupfercoulometers annehmen könnte, eine Vermutung, die sich aber mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Angaben solcher Silbercoulometer zunächst nicht bestätigt hat.

Für die folgenden Versuche wurde ein viereckiger Glastrog vom Querschnitt 4×5 cm und von 7·5 cm Höhe mit zwei in Fliesspapier gehüllten, senkrecht gestellten Feinsilberblechen von $4{\cdot}5 \times 7$ cm als Anoden versehen; als Kathode diente ein starkes, elliptisches Platinblech von 46 qcm Oberfläche, das an einem angeschweissten Drahte mit Hilfe eines Glasstativs gehalten wurde. In diesem Coulometer wurde zunächst eine schwachsauer reagierende Lösung von kieselfluorwasserstoffsaurem Silber elektrolysiert, zum Vergleich diente ein mit 0·7-norm. Silbernitratlösung beschicktes Fliesspapiercoulometer. Die Resultate sind in Tabelle 12 enthalten. Versuch 91 und 92 zeigen eine Mehrabscheidung von 0·25% beim Silicofluorid gegenüber dem Fliesspapiercoulometer.

Die Haltbarkeit dieser Kieselfluorsilberlösungen ist gering, sie trüben sich bald wieder unter Abscheidung neuer Kieselsäure, nach einmonatlichem Stehen wurde eine solche Lösung filtriert und der vergleichenden Elektrolyse unterworfen. Durch Einsetzen eines doppelten Mylius-Frommschen Rührers in das Kieselfluorsilbercoulometer wurde jetzt auch für gute Durchmischung des Elektrolyten gesorgt. Der frühere Fehler von + 0·25% geht auf + 0·11% zurück.

Ein anderer Teil der gelagerten, klaren Lösung wurde für Kieselfluorwasserstoffsäure 5%ig sauer gemacht und ebenfalls elektrolysiert. Gegenüber dem Fliesspapiercoulometer ergibt sich merkwürdigerweise ein um 0·058% zu tiefes Äquivalent, also vielleicht der genau richtige Wert. Die Frage wurde noch nicht weiter verfolgt; es wäre aber gewiss sehr interessant, näher zu untersuchen, ob nicht saure Silbersilicofluoridlösungen, deren Gehalt an kolloider Kieselsäure offenbar ein Minimum ist, von genügender Zuverlässigkeit der Angaben erhalten werden können; auch die Silberborfluoridlösungen verdienten eine Untersuchung unter diesen Gesichtspunkten.

Tabelle 12.

Versuch Nr.	Kieselfluorsilber-coulometer	$AgNO_3$-Fliess-papiercoulometer	Differenz in mg	Differenz in %
91	0·82650	0·82450	+ 2·0	im Mittel
92	0·81565	0·81355	+ 2·1	+ 0·25
Dieselbe Ag_2SiF_6-Lösung nach einmonatigem Stehen, Rührer.				
(94) 93a	0·85170	0·85060	+ 1·1	im Mittel
(95) 93b	0·85205	0·81145	+ 0·8	+ 0·11
Die gelagerte Lösung mit 5% Kieselfluorwasserstoffsäure.				
94	1·13830	1·13895	— 0·65	im Mittel
95	1·02195	1·02255	— 0·60	0·058

Wie die Silberfluoridlösung vermag auch eine solche von Kieselfluorsilber noch beträchtliche Mengen von Silberoxyd zu lösen; eine derartige Lösung wird auch hier je nach dem Sättigungsgrade erhöhte Äquivalente ergeben.

Es gelingt somit, wie die vorangehenden Versuchsreihen zeigen, alle Abweichungen des Silbercoulometers vom richtigen Wert mit Hilfe der Richardsschen Annahme eines komplexen Silberions ohne Zwang zu erklären. Dass das Auftreten von Ag_2F-Kristallen in starker Silberfluoridlösung diese Auffassung sehr stützt, wurde schon erwähnt. Es liess sich aber ganz allgemein bei Benutzung von Zellencoulometern das Auftreten einer reduzierenden Substanz an der Anode nachweisen.

d) Verhalten der Anodenlösungen.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens der Anodenflüssigkeit wurde diese mit $^1/_{100}$-norm. Kaliumpermanganat titriert. Die zur Titration gelangende Lösung wurde sofort nach Stromunterbrechung mittels eines kleinen in der Zelle befindlichen Hebers abgesaugt, mit etwas Wasser nachgespült und durch Filtration von mitgerissenem Anodenschlamm befreit. Die Lösung wurde in einem Bechergläschen mit etwas Wasser gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sofort titriert.

Für 0·7-norm. Silbernitratlösungen ergab sich bei gewöhnlicher Temperatur und für 4 bis 5 ccm Anodenflüssigkeit nach etwa 0·19 Ampèrestunden Stromdurchgang im Mittel ein Verbrauch von 1·85 ccm Permanganat, was einem Gehalte von 0·003 99 g Argentoion entspricht. Bei Coulometerversuchen mit höherer Temperatur wurde mehr gefunden. Die Anodenflüssigkeit von Versuch 42 (90°) verbrauchte 3·2 ccm $^1/_{100}$-norm. $KMnO_4$ = 0·004 77 g Silber als Argentoion, während blinde Versuche einen Permanganatverbrauch von wenigen Tropfen ergaben.

Bei Silberfluoridlösungen gelang es nur dann, einen Permanganat-

verbrauch festzustellen, wenn die abgeheberte und filtrierte Lösung direkt in eine schwefelsaure, überschüssiges Permanganat enthaltende Lösung eintropfte. Das verbleibende Permanganat wurde kolorimetrisch bestimmt und so der Verbrauch durch die Silberlösung gefunden. Die beim Fluorid so erhaltenen Werte stimmten mit den vom Nitrat völlig überein.

Bemerkenswert ist, dass bei Benutzung von Silberfluoridlösungen der Inhalt der Anodenzelle stets gegen Lackmus, nicht gegen Phenolphtaleïn alkalisch reagierte, also die Reaktion einer mit Silberoxyd bebehandelten Silberfluoridlösung annahm. Wahrscheinlich ist dies der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Ag_2F zuzuschreiben: $2Ag_2F + O \rightarrow 2AgF + Ag_2O$. Auffallenderweise zeigte sich bei Silbernitratlösungen die entsprechende Erscheinung fast niemals, obgleich auch eine mit Ag_2O gesättigte Silbernitratlösung rotes Lackmuspapier blau färbt. Der Grund kann vielleicht darin liegen, dass Ag_2NO_3 nicht so rasch vom Luftsauerstoff oxydiert wird wie Ag_2F oder, was wahrscheinlicher ist, die geringere Neigung zur Komplexbildung, welche $AgNO_3$ und Ag_2O gegenüber AgF und Ag_2O besitzen, bei kleinen Ag_2O-Mengen in $AgNO_3$ noch keine zur Bläuung von Lackmus hinreichende OH'-Konzentration entstehen lässt.

Richards fand, dass in Silbernitratlösungen an der Anode Nitrit entsteht. Diesen Befund konnte ich bestätigen. Es war von Interesse, die dabei entstehenden Mengen desselben mit dem Permanganatverbrauch zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurde die Anodenlösung wie oben abgehebert, filtriert und unter Kühlung mit 2 ccm einer schwefelsauren Lösung von Naphtylamin versetzt; die hierbei entstehende Diazoverbindung wurde mit 2 ccm Sulfanilsäurelösung zum roten Azofarbstoff gekuppelt. Die entstandenen Färbungen wurden mit denen von Lösungen bekannten Nitritgehalts verglichen. Für ein bei 18·5 bis 20° mit 0·25 Amp. 45 Minuten in Gang gewesenes Zellencoulometer ergab sich ein Gehalt von 0·0015 mg HNO_2. Für 90° unter sonst gleichen Bedingungen 0·0030 mg, also die doppelte Menge. Diese Beträge sind so gering, dass das Auftreten von Nitrit im Silbercoulometer weder als Fehlerquelle, noch als das den Permanganatverbrauch bedingende Agens in Betracht kommen dürfte. Dieses ist vielmehr sehr wahrscheinlich das im Gleichgewicht $Ag^{\cdot} + Ag \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$ bestehende Argentoion.

e) Der Anodenschlamm.

Ein weiterer Beweis für das Bestehen dieser Ionen an Silberanoden ist, wie schon Richards und seine Mitarbeiter betonten, das

Auftreten reichlicher Mengen von Anodenschlamm in Nitrat- oder Fluoridlösung. Dies erinnert an die Bildung des Kupferschlamms aus Kupferanoden in Sulfatlösung, wo er aus anodisch zu reichlich entstandenem Cuprosalz nach der Gleichung $2\,Cu^{\cdot} \rightarrow Cu + Cu^{\cdot\cdot}$ sich abscheidet. In Cyankaliumlösung aber bleibt der Schlamm ganz aus, da hier die Cuproionen gut bestehen können. Es wurde auch eine cyankalische Silberlösung in bezug auf den Anodenschlamm mit 0·7-norm. Nitrat- und Fluoridlösung verglichen.

Ein hohes, rundes Elektrolysiergläschen wurde mit der zu untersuchenden Lösung beschickt, als Kathode diente eine Winklersche Drahtnetzelektrode, als Anode ein nicht umwickelter, noch unbenutzter Feinsilberstab, wie er zu den Coulometerversuchen Verwendung fand. Die Stromdichte für die Anode war dieselbe wie in den Coulometern. Es wurden ca. 3 g Silber abgeschieden und dann der zu Boden gefallene Anodenschlamm mit dem von der Anode durch eine Federfahne abkratzbaren abfiltriert und gewogen. Die Resultate sind in der Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13.

	Abgeschiedenes Ag	Anodenschlamm	% Schlamm auf das in Lösung geg. Ag
$KAg(CN)_2$	2·875 g	0·0138 g	0·50%
$AgNO_3$	3·1564 g	0·1302 g	4·0%
AgF	3·528 g	0·1043 g	3·9%

Danach bildet sich anodisch beim Silbernitrat der meiste Anodenschlamm, etwas weniger beim Fluorid. In cyankalischer Lösung hingegen ist die Menge auftretenden Schlammes viel kleiner, und der beobachtete Betrag wohl durch die bekannte Ungleichförmigkeit der anodischen Angreifbarkeit auch reiner Metalle bedingt. Da stets gleichartige Anoden benutzt wurden, zeigt sich, dass in Nitrat- und Fluoridlösung die Hauptmenge des Schlammes auf andere Weise entstanden sein muss, und bei einem Vergleich mit den andern für das Auftreten von $Ag_2^{\cdot}$ in Betracht kommenden Momenten kann dies kaum etwas anderes sein, als dass das an der Anode entstandene Gleichgewicht $Ag_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag + Ag^{\cdot}$ sich in einiger Entfernung von der Anode von links nach rechts stark verschiebt.

Die in Lösung verbleibenden Argentoionen sind die permanganatverbrauchende Substanz und, wenn sie an die Kathode gelangen, die Quelle der Fehler des Coulometers.

Ausser an einer sich lösenden Silberanode ist die Bildung dieses Ions aber auch rein chemisch möglich, womit sich die folgenden Versuche beschäftigen.

II. Die Einwirkung von metallischem Silber auf Silberlösungen.

1. Darstellung von Silbersubfluorid.

Zur Darstellung von Silbersubfluorid digerierte Guntz in Platin- oder Silbergefässen konzentrierte Silberfluoridlösungen mit feinverteiltem Silber bei Temperaturen zwischen 50 und 90°; auch bei der Elektrolyse solcher Lösungen zwischen Silberelektroden mit hoher Stromdichte, also so, dass sich der Elektrolyt erwärmte, trat an der Kathode an Stelle von Silber die Bildung von Silbersubfluorid auf. Eine Reindarstellung erreichten Wöhler und Rodewald durch Digestion von Silber mit Silberfluoridlösungen, wenn das Silberfluorid in nur geringem Überschusse verwendet wurde.

Nach der von Wöhler gegebenen Vorschrift wurden kleinere und grössere Mengen Subfluorid hergestellt. Eine Platinschale oder ein Tiegel wurden in ein Wasserbad eingesetzt, dessen Temperatur 80 bis 85° betrug. Die Gefässe enthielten eine gewogene Menge 13·5-norm. Silberfluoridlösung; nach und nach wurde trockenes, feinverteiltes Silber, und zwar etwas weniger, als der angewendeten AgF-Menge entspricht, eingetragen. Ein kleiner Rührer, der aus zwei an einen starken Platindraht geschweissten Platinflügeln bestand und durch einen Motor angetrieben wurde, sorgte für gute Durchmischung. War alles Silber eingetragen, so enthielten die Gefässe einen dicken Brei von Subfluorid. Dieses Produkt wurde zur Entfernung der überschüssigen AgF-Lösung zwischen oftmals erneutem Fliesspapier, zuletzt unter einer Presse mit 300 Atmosphären Druck, abgepresst. Das so erhaltene Subfluorid wurde auf einen Tonteller gebracht und im Exsikkator über Ätznatron aufbewahrt. Es bestand aus grün- bis bronzegelben Kriställchen, die sich in Berührung mit Wasser sofort unter Silberausscheidung zersetzten. Die Analyse erfolgte in der Weise, dass 1 bis 1·5 g des Subfluorids in Wasser eingetragen wurden. Das abgeschiedene Silber wurde abfiltriert und gewogen, das im Filtrat enthaltene lösliche Silber mit Kochsalzlösung gefällt und als Chlorid bestimmt.

Analysenresultate.

Nr.	Eingewogen Ag_2F	mit H_2O g Ag I	g $AgCl$ II	Ag I : Ag II
1	1·6257 g	0·7460	0·9980	1 : 1·007
2	1·3857	0·6360	0·8491	1 : 1·005
3	1·4390	0·6595	0·8866	1 : 1·012
4	1·4955	0·6897	0·9392	1 : 1·025

Im Mittel erhält man aus den ersten drei Analysen zwischen unlöslichem Silber zu löslichem Silber ein Verhältnis 1 : 1·008. Wenn man

bedenkt, dass die Reinigungsmethode ziemlich roh ist, so muss man dieses Resultat als gut bezeichnen. Ein weniger gutes Produkt wurde bei einem grössern Versuche erzielt, wo 150 g Subfluorid auf einmal hergestellt werden sollten. Die Analyse ergab hier zwischen den beiden Silberwerten ein Verhältnis von 1 : 1·025, das Subfluorid enthielt also noch eine beträchtliche Menge Fluorid.

In einem weitern Versuche wurde ein starker Überschuss an Fluoridlösung verwendet, um die nach der Ag_2F-Darstellung hinterbleibende Lauge der Elektrolyse unterwerfen zu können. Diese Lösung bläute wiederum Lackmus, Phenolphtaleïn wurde aber nicht gerötet. Der Schwerlöslichkeit des Subfluorids entsprechend, zeigte sich bei einem Vergleich mit der Elektrolyse von 1-norm. Ag_2F-Lösung im Fliesspapiercoulometer eine nicht allzu grosse positive Differenz von 0·33%. Der Niederschlag auf der Kathode war rein metallisch, dagegen war die Anode mit schönen gelbgrünen Kristallen von Ag_2F vollkommen überzogen. Das Subfluorid entsteht somit bei der Elektrolyse starker Fluoridlösungen an der Anode auch bei niederer Temperatur, wie sich schon bei der Prüfung des Einflusses der Konzentration des Elektrolyten auf die kathodisch abgeschiedene Silbermenge ergeben hatte.

2. Digestion verdünnter Fluoridlösungen mit metallischem Silber.

Von besonderm Interesse war es, zu ermitteln, wie weit sich in verdünntern Fluoridlösungen, wie sie gewöhnlich im Coulometer Verwendung fanden, rein chemisch Argentoionen bildeten, bzw. halten könnten. Es war zu erwarten, dass auch hier, wie bei den Boseschen Versuchen mit Nitrat, die Gleichgewichtseinstellung durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden konnte, ebenso musste die Verwendung feinverteilten Silbers, an Stelle der von Bose benutzten Silbergranalien mit ihrer verhältnismässig geringen Oberfläche wirken.

In einem Vorversuche wurde eine 0·7-norm AgF-Lösung mit elektrolytisch abgeschiedenem Silber in einem offenen Glasgefäss zwei Stunden lang bei 70° digeriert. Die filtrierte und erkaltete Lösung schied beim Stehen in versilberten Platintiegeln 0·5 mg Silber ab, während unter gleichen Bedingungen für Silbernitrat kein Effekt bemerkt werden konnte.

Die von mir weiterhin benutzte Versuchsanordnung geht aus Fig. 4 hervor. Eine Silberlösung wurde mit feinverteiltem Silber bei höherer Temperatur digeriert. Das Reaktionsgefäss bestand aus einem Becherglas G mit eingeschliffenem Stopfen. Durch dessen Mitte war ein Rührer R mit Quecksilberverschluss eingeführt, durch eine zweite Öffnung ging

ein Heber H bis zum Boden des Gefässes herab. Er diente als Zuführungsrohr für indifferente Gase und nach beendetem Versuch zum Abhebern der Reaktionsflüssigkeit. An den Stopfen war ferner ein Gasableitungsrohr A direkt angeschmolzen. Der Apparat wurde mit Hilfe eines Drahtbügels in ein Wasserbad eingesenkt. Die Heizung geschah durch einen Bunsenbrenner; eine Thermostateneinrichtung T sorgte für konstante Temperatur. Beschickt wurde das Bechergläschen mit 50 ccm einer Silberlösung und gewöhnlich mit 5 g Silberpulver.

Das Silber wurde gewonnen durch Reduktion von Silbernitrat mit Ferrosulfat in schwefelsaurer Lösung. Ein besonders feinverteiltes Pro-

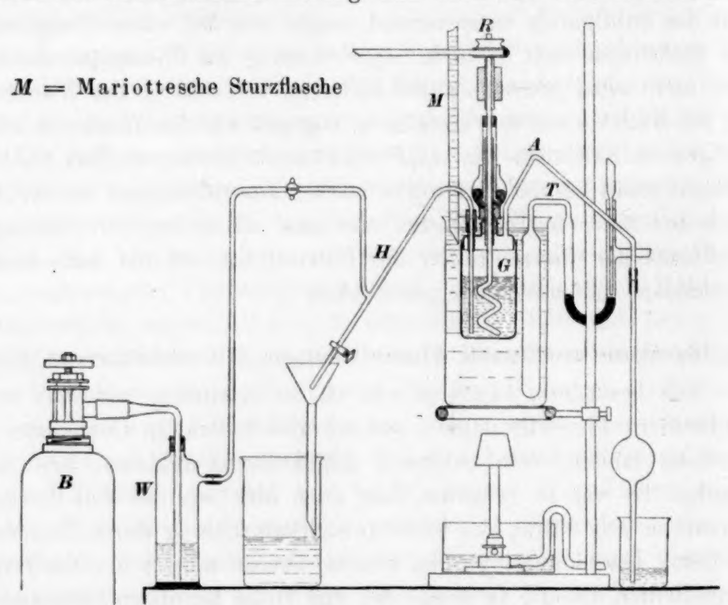


Fig. 4.

dukt wurde erlangt, wenn man die Nitratlösung langsam in die stark gerührte Reduktionsflüssigkeit fliessen liess. Das ausgefällte Silber wurde zur Entfernung von Silbersulfat zunächst mit kaltem, dann oftmals mit viel heissem Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier bei 60° an der Luft getrocknet. Nach Zusammensetzen des Apparats wurde zur Verdrängung der Luft ein lebhafter Strom von Stickstoff oder Kohlensäure durch den Heber eingeleitet und die Temperatur des Wasserbades auf die gewünschte Höhe gebracht. Damit sich die untere Öffnung des Hebers nicht verstopfte, wurde auch während des Versuchs ein langsamer Gasstrom aufrecht erhalten. Die Gase wurden zwei Bomben B entnommen, der Stickstoff passierte erst zwei Waschflaschen mit

alkalischer Zinnchlorürlösung, beide Gase eine Waschflasche mit Wasser, um die Lebhaftigkeit des Gasstromes kontrollieren zu können. Der Rührer wurde durch einen kleinen Elektromotor angetrieben, und zwar war die Rührgeschwindigkeit so hoch gewählt, dass sämtliches Silber in der Flüssigkeit herumgewirbelt wurde. Beim Arbeiten mit Silberfluoridlösungen wurde das Gefäss einige Zeit nach Ingangsetzen des Versuchs undurchsichtig, die Glaswände waren von einer schwarzen Haut überzogen, auch das verwendete Silber war nach der Reaktion dunkel gefärbt. Diese Erscheinung lässt sich, wie später gezeigt werden konnte, auf die Einwirkung des Lichts zurückführen. Nach der gewünschten Versuchsdauer wurde der Gasstrom abgestellt, der Heber in Gang gesetzt und die Silberlösung durch ein Barytfilter filtriert. Nachdem sämtliche Reaktionsflüssigkeit ausgeflossen ist, wird der Glashahn geschlossen und durch das Gasableitungsrohr ca. 20 ccm destilliertes Wasser in das Bechergläschen eingedrückt, der Rührer wieder in Gang gesetzt und nach einiger Zeit das Waschwasser abgehebert und filtriert. Diese Waschung wird dreimal wiederholt, es ist anzunehmen, dass dann nur noch geringe Mengen Silberlösung im Gefäss zurückbleiben. Das anfangs klare Filtrat trübte sich beim Erkalten, nach einigen Stunden war die Lösung wieder klar, am Boden des Glases konnte man aber ein meist dunkelgrau gefärbtes Pulver bemerken, welches sich als reines, mehr oder weniger schön kristallisiertes *Ag* erwies. Es wurde abfiltriert, das Filter verascht und gewogen. Das Volumen des Filtrats wurde gemessen und in 5 bis 10 ccm, wie bei der Analyse der Coulometeranodenflüssigkeit, auch hier der Gehalt an Argentoionen durch Titration mit $^1/_{100}$-norm. Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bestimmt.

Ein anderer Weg, diesen zu ermitteln, besteht in der Elektrolyse der nach der Silberabscheidung klar gebliebenen Lösungen. Diese wurde in Fliesspapiercoulometern vorgenommen. Entweder wurden dazu die grossen oder die kleinen Tiegel verwendet, und dementsprechend kamen 30 oder 15 ccm zur Elektrolyse. Das zweite Coulometer wurde immer mit einer gleichkonzentrierten Silberlösung, die aber nicht mit Silber behandelt war, beschickt.

In Tabelle 14 (S. 706) sind sämtliche für verdünnte Silberlösungen angestellten Digestionsversuche aufgeführt. Für das Fluorid liegt nur ein ganz durchgeführter Versuch vor, dessen Ergebnis aber nicht zu bezweifeln ist, da es durch zwei Vorversuche gestützt wird. Der Versuch 98 zeigt deutlich, dass Argentoionen in der Fluoridlösung enthalten sind und sich darin lange Zeit halten können.

3. Digestion verdünnter Silbernitratlösungen mit metallischem Silber.

Mit Silbernitratlösungen wurde eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, und zwar anfangs mit konzentrierten, später mit verdünntem Lösungen. Die Arbeitsweise war ganz die gleiche wie beim Fluorid.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, veröffentlichte noch während des Ganges meiner Versuche K. Jellinek eine Arbeit, die von demselben Gesichtspunkte ausging. Die Arbeitsweise war der von mir benutzten sehr ähnlich. Eine titrierte Menge, gewöhnlich ca. $^1/_2$-norm. Silbernitratlösung, wurde von ihm mit feinverteiltem Silber verschiedenster Darstellung bei verschiedenen Temperaturen in zugeschmolzenen Glaskölbchen geschüttelt. Die Zu- oder Abnahme des Silbergehalts wurde in einem Teil der erkalteten Lösung nach vorausgehender Oxydation mit HNO_3 durch Titration mit Rhodan nach Vollhard bestimmt. In einer Reihe von Versuchen konnte er so Nitratlösungen herstellen, die bis $10^0/_0$ ihres Silbergehalts als Argentoionen enthielten. Durch Elektrolyse der mit Silber behandelten Lösungen erbrachte Jellinek den Beweis, dass es sich tatsächlich um Argentoionen handelte. Diese Elektrolyse konnte allerdings nur an einer einzigen Lösung ausgeführt werden, da eine hohe Anreicherung von Argentosalz für die dazu bestimmten Nitratlösungen später nicht wieder erreicht wurde, was Jellinek auf die Abwesenheit unbekannter Katalysatoren zurückführt. Er fand ferner, dass die Einstellung des Effekts wesentlich von der Menge des angewendeten Silbers, also der Grösse seiner Oberfläche abhängt, und arbeitete dementsprechend meist mit Silbermengen von 75 bis 30 g.

Die von mir angestellten Versuche 99 bis 110 zeigen durch den Permanganatverbrauch und das erhöhte elektrochemische Äquivalent der mit Silber behandelten Nitratlösung, dass darin Argentoionen entstanden sind, nur ist, vielleicht infolge der geringern verwendeten Silbermenge, der Prozentsatz nicht so hoch wie bei den besten von Jellineks Versuchen.

Da in Silbernitratlösungen bei der Reaktion gleichzeitig Nitrit entsteht, muss auch dessen Menge bestimmt werden. Dies geschah auf kolorimetrischem Wege mit Naphtylamin und Sulfanilsäure, wie es schon früher beschrieben wurde. Aus der gefundenen Menge salpetriger Säure lässt sich leicht berechnen, welcher Menge $^1/_{100}$-norm. Permanganat sie entspricht. Dieser Betrag wurde von dem Gesamtverbrauch an Permanganat in Abzug gebracht, und es konnte so die Konzentration der Argentoionen gefunden werden.

Inzwischen war das feinverteilte Silber der ersten Darstellung verbraucht, das von drei neuen Darstellungen, Silber II, III und IV, wie

es bei den Versuchen 102 bis 110 Verwendung fand, erwies sich für die Erhaltung einer etwas höhern Argentokonzentration als unwirksam. Der Zusatz geringer Mengen von Silbernitrat, Silberoxyd und Ferrosulfat zur Reaktionsmasse änderte hieran nichts. Bemerkenswert ist es aber, dass in Kohlensäureatmosphäre auch bei ungünstigen Lösungen ein höherer Permanganatverbrauch eintrat, als in einer Stickstoffatmosphäre. Dies erinnert daran, dass oben in einer CO_2-Atmosphäre die Fehler des Fliesspapiercoulometers besonders hoch gefunden wurden, die Kohlensäure also anscheinend das Bestehenbleiben einer etwas höhern Argentokonzentration begünstigt. Vielleicht ist das ein Hinweis darauf, wo die fragliche den Ag_2-Ionen günstige Substanz zu suchen ist. Versuche hierüber wurden noch nicht angestellt.

Die bei höhern Temperaturen gewonnenen Argento-Argentilösungen wurden bei Zimmertemperatur elektrolysiert, und zwar stets mit 0·25 Amp. 45 Minuten lang. Aus dem Permanganatverbrauch kennt man den Gehalt der Lösung an $Ag_2^{\cdot}$-Salz. In 30 ccm der Reaktionsflüssigkeit von Versuch 101 sind danach z. B. 0·0197 g $Ag_2^{\cdot}$-Salz enthalten. Sie wurde in der Weise elektrolysiert, dass der Elektrolyt der vorausgehenden Operation wieder für die folgende verwendet wurde. Nach fünfmaliger Elektrolyse konnten so insgesamt 4·46485 g Silber abgeschieden werden, während derselbe Strom im Vergleichscoulometer nur 4·44680 g ergab, was einer positiven Differenz von 0·01805 g $Ag = 0{\cdot}41\,^0\!/_0$ entspricht. Der in der verbleibenden Lösung jetzt ermittelte Permanganatverbrauch von 7·5 ccm entspricht einem Gehalte von 0·0162 g Silber als Argentoionen. Der anfängliche Gehalt von 0·0197 g ist trotz der Mehrabscheidung einer fast gleichgrossen Silbermenge kaum vermindert worden. Die kathodisch abgeschiedenen Argentoionen sind offenbar durch anodische Vorgänge ergänzt worden.

Da die Konzentration der Argentoionen durch die Elektrolyse sich nicht merklich ändert, könnte man annehmen, dass die Lösung von Versuch 101 gerade die dem Gleichgewichte für 18 bis 20° entsprechende Menge $Ag_2^{\cdot}$ enthält. Die ursprüngliche Silbernitratlösung enthielt 150 g $AgNO_3$ pro Liter, somit 2·85 g Argentisilber in 30 ccm, denen nach Digestion und fünfmaliger Elektrolyse ein Permanganatverbrauch von 7·5 ccm = 0·0162 g Argentosilber entspricht. Die Lösung enthält somit $0{\cdot}57\,^0\!/_0$ ihres Silbergehaltes in halbwertiger Form.

Die Anodenflüssigkeit der bei 18·5 bis 20° arbeitenden Zellencoulometer entsprach 1·85 ccm $KMnO_4 = 0{\cdot}0040$ g $Ag_2^{\cdot}$, die sich auf ca. 15 ccm 0·7-norm. $AgNO_3$-Lösung verteilen. Hier entsprechen also 1·12 g Argentisilber 0·0040 g Argentosilber, letzteres beläuft sich also

Tabelle 14.

Versuch Nr.	Art der Silberlösung	Art und Menge des Silbers	Temperatur	Dauer des Versuchs Stunden	Kaliumpermanganatverbrauch $^1/_{100}$-norm. für Gesamtvolumen in ccm	davon für	
						HNO_2	Ag_2
98	AgF. 1·8-norm.	5 g I	75°	40	31·0	—	31
99	$AgNO_3$-Lösung kalt gesättigt	5 g I	70	52	40·0	0·00154 g 3·3 ccm	36·7
100	1150 g/l $AgNO_3$	5 g I	75	86	65·0	0·0023 g	—
101	150 g/l $AgNO_3$	5 g I	81	44	82·5	0·003 g 6·6	75·9
102	0·7-norm. $AgNO_3$	5 g II	77	96	10·0	—	—
103	150 g/l $AgNO_3$	5 g II	90	24	kaum merklich	—	—
104	150 g/l $AgNO_3$	5 g II	90	44	2·2	—	—
105	150 g/l $AgNO_3$	5 g III	73	8	6·0	4·1 zugesetzt	1·9
106	150 g/l $AgNO_3$	5 g III	73	8	6·5	4·1 zugesetzt	2·4
107	150 g/l $AgNO_3$	10 g IV	79	21	2·0 kaum merklich	0·00004 g	—
108	150 g/l $AgNO_3$	5 g III	80	16	kaum merklich	0·00004 g	—
109	150 g/l $AgNO_3$	5 g III	80	16	kaum merklich	0·00008 g	—
110	150 g/l $AgNO_3$	5 g III	80	16	6·0 ccm für zugesetztes $FeSO_4$	—	—

auf 0·36% des Gesamtsilbers, die Grössenordnung ist also etwa dieselbe wie bei den obigen Versuchen. Trotzdem darf man gewiss nicht einen Gleichgewichtszustand annehmen; denn dann wäre in ihm verhältnismässig weit mehr Argentosalz als in normaler Kupfersulfatlösung Cuprosalz im Gleichgewicht; es müsste also schon durch die kathodischen Vorgänge das Silbercoulometer weniger genau sein als das Kupfercoulometer. Da das Gegenteil richtig ist, kann es sich in den erhaltenen Argento enthaltenden Lösungen nur um stationäre Zustände handeln,

Tabelle 14 (Fortsetzung).

Kathodisch abgeschiedene Ag-Menge bestimmt in ccm	erhöht um %	mg	Beim Erkalten abgeschiedene Silbermenge	Bemerkungen
30	6·55	0·82	0·0037 g schwarz	im Stickstoffstrome
nicht bestimmt				
—	—	—	0·003 g grau	im CO_2-Strome
15 15	1·75 1·80	0·024	0·0027 g grau	„ „
30 dieselbe Lösung	3·95 4·05 3·95 3·30 3·80	im Mittel 0·48	0·014 g weiss, grau, am Glase festsitzend, kleine Kriställchen	„ „
15	0·50	0·065	nichts	„ „
15	0·25	0·031	„	im Stickstoffstrome
30	0·25	0·030	„	im CO_2-Strome
—	—	—	„	Es wurde der Nitratlösung etwas Silbernitrit zugesetzt (= 4·1 ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$) CO_2-Strom
—	—	—	„	ebenfalls mit Silbernitrit im Stickstoffstrome
—	—	—	„	„ „
30	0·5	—	weisses Pulver, entwickelt mit Essigsäure CO_2/Ag_2CO_3	Es wurde der Lösung etwas Silberoxyd zugesetzt im CO_2-Strome
30	0·45	—	nichts	ebenfalls Ag_2O zugesetzt im Stickstoffstrome
—	—	—	„	Es wurden einige Tropfen Ferrosulfatlösg. zugesetzt im CO_2-Strome

bei denen an der Anode immer ein beträchtlicher Teil des entstehenden Ag_2-Salzes in Lösung bleibt, an der Kathode aber immer quantitativ beseitigt wird.

4. Verhalten konzentrierter Silberfluoridlösungen beim Belichten.

Die bei der Digestion von Silberfluoridlösung mit metallischem Silber (S. 703) beobachtete Schwarzfärbung des letztern, war die Ver-

anlassung zu einigen Versuchen über den Einfluss des Lichtes auf AgF-Lösungen.

Die Photochemiker nehmen seit langem in der photographischen Platte die Bildung von Subhaloiden bei der Belichtung an. Durch R. Luther[1]) ist namentlich die Entstehung von Silbersubchlorid wahrscheinlich gemacht. Die Analogie des Ag_2F zum Ag_2Cl legte nun auch für Silberfluoridlösungen Belichtungsversuche nahe.

Wurde eine 8—11 fach normale neutrale Fluorsilberlösung in einem Platintiegel oder einer Schale direkt unter einer Quecksilber-Quarzlampe belichtet, so traten nach einiger Zeit namentlich an der Oberfläche der Flüssigkeit Abscheidungen dunkelgefärbter Massen auf. Nach $1^1/_2$ stündiger Belichtung war die Oberfläche eines mit 8-norm. AgF-Lösung gefüllten Platintiegels vollkommen mit einer über 1 mm starken Kruste solcher Substanz überzogen. Diese Substanz wurde auf Ton getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. Bei der nähern Betrachtung, namentlich unter dem Mikroskop, konnte man deutlich zwei Körper nebeneinander unterscheiden, einmal bronzefarbige Kristalle und ferner ein schwarzbraunes, kristallines Haufwerk von nadeliger Beschaffenheit. Der erste der beiden Körper wurde durch Wasser zersetzt, er ging dabei in graues Silber über, war also Subfluorid, in dem zweiten wurde eine Sauerstoffverbindung des Silbers vermutet, ihre unter lebhafter Sauerstoffentwicklung vor sich gehende Zersetzung durch Wasserstoffsuperoxyd bestätigte dies. Weitere Aufschlüsse über diese Erscheinung ergaben Belichtungsversuche von Silberfluoridlösungen in Glasgefässen. Röhren aus Jenaer Glas 59^{III} wurden mit 8- bis 12 fach normalen, neutralen Silberfluoridlösungen beschickt, zugeschmolzen und (im Juni) dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Nach $1—1^1/_2$ Tagen waren die innern Wandungen mit prächtig glänzenden, schwarzen Kriställchen vollkommen besetzt. Ihr Aussehen war dem früher gelegentlich dargestellten Peroxydnitrat äusserlich so ähnlich, dass seine Eigenschaften mit denen dieser Silberverbindungen verglichen wurden. Zu diesem Zwecke wurde nach einer im Handbuch für anorganische Chemie[2]) gegebenen Vorschrift das Silberperoxydnitrat und auch die von Tanatar[3]) zuerst beobachtete entsprechende Fluoridverbindung $2Ag_3O_4 . AgF$ hergestellt. Diese Stoffe haben beide gleiche Eigenschaften. Frisch dargestellt, entwickeln sie, unter Wasser aufbewahrt, etwas Sauerstoff, sind aber danach

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628 (1900); Weiss, ebenda **54**, 305 (1906). Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 258 (1908).

[2]) Abeggs Handbuch f. anorg. Chemie. 2. Bd. 1. Abt. 707.

[3]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **28**, 331—336 (1901).

recht haltbar, Wasserstoffsuperoxyd wird von ihnen stürmisch zersetzt, ein Tröpfchen schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung wird, damit zusammengebracht, entfärbt. Bringt man weiter zu einem derartigen Kriställchen etwas Jodkaliumlösung, so tritt Jodabscheidung ein. Diese Reaktion ist für die Verbindung $2Ag_3O_4 . AgF$ wegen der Bildung des Jodsilbers aus anhaftendem AgF nicht besonders deutlich. Alle diese Reaktionen wurden auf die in Platin- oder Glasgefässen erhaltenen Produkte angewendet, unter der Lupe oder dem Mikroskop verfolgt, und es zeigten sich dieselben Erscheinungen. Man muss somit neben Subfluorid die gleichzeitige Bildung eines höhern Silberoxydes annehmen. Dieser Vorgang wäre analog der Bildung von Chlorsäure und Salzsäure aus unterchloriger Säure, wo auch aus einer mittlern Oxydationsstufe die höhere und niedere gebildet wird:

$$3HClO \rightleftarrows HClO_3 + 2HCl.$$

Den Reaktionsverlauf könnte man sich dann hier etwa folgendermassen denken. 2 Moleküle Silberfluorid reagieren unter dem Einflusse des Lichtes miteinander und geben Ag_2F und Fluor:

$$2AgF \rightleftarrows Ag_2F + F.$$

Das Fluor kann als solches in Wasser nicht bestehen, es wird vielmehr sofort unter Bildung von Fluorwasserstoff und Sauerstoff das vorhandene Wasser zersetzen:

$$F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O.$$

Dieser Sauerstoff bildet in statu nascendi Peroxydfluorid und Flussäure:

$$2O + H_2O + 3AgF \rightleftarrows Ag_2O_3 . AgF + 2HF.$$

Es wird also die Fluorabscheidung durch die Bildung des Peroxyds depolarisiert, und der Gesamtvorgang ist der folgende:

$$10AgF + 3H_2O \rightleftarrows 4Ag_2F + Ag_2O_3 + 6HF.$$

Dass im ersten Moment entstehende Ag_2O_3 würde nach Tanatar unter Sauerstoffabgabe in Ag_3O_4 zerfallen und sich mit einem Molekül AgF zu $2Ag_3O_4 . AgF$ vereinigen.

Um den in diesen Formeln gegebenen Reaktionsverlauf zu beweisen, ist nach dem Vorigen nur noch das Auftreten von Flussäure nachzuweisen. Die belichtete Lösung bläute aber als Subfluoratlösung (vgl. S. 698) in Berührung mit Luft rotes Lackmuspapier, statt blaues zu röten. War zunächst, vielleicht weil die Flussäure von der Glaswand gebunden war, auf diesem Wege ein Nachweis nicht möglich, so wurde der indirekte beschritten. Eine Röhre aus Jenaer Glas 59^{III} wurde mit einer 8-norm. Silberfluoridlösung be-

schickt, die gleichzeitig stark flussauer war. Dem Massenwirkungsgesetz entsprechend, dürfte bei der Belichtung, falls Flussäure entsteht, keine oder eine stark verzögerte Schwärzung eintreten. Eine eintägige Belichtung im Sonnenlichte brachte keinen merklichen Effekt hervor, erst durch die Bestrahlung im Quecksilberlichte bildeten sich in der Röhre Abscheidungen, diesmal in dicht nebeneinanderliegenden Ringen. Gegenüber andern Lösungen konnte aber selbst im ultravioletten Lichte eine merkliche Verzögerung der Reaktion festgestellt werden. Ohne jeden Zweifel gelang aber der Nachweis der Flussäure dann, wenn man eine mit starker Fluoridlösung beschickte Platinschale dicht an die Quarzlampe brachte, so dass sich die Lösung infolge der Wärmestrahlung erwärmen musste. Aus der anfangs völlig neutralen Fluoridlösung entwickelte sich deutlich Flussäure, was sowohl der Geruch, wie ein angefeuchtetes und über die Schale gebrachtes Stück blaues Lackmuspapier anzeigten.

Von weitern Belichtungsversuchen ist besonders einer zu erwähnen, bei dem die Platinschale durch darunter hinwegfliessendes Leitungswasser während der Bestrahlung mit der Quarzlampe dauernd gekühlt wurde. Dabei wurden nur geringe Mengen Subfluorid gebildet. Der rasche Verlauf der Reaktion scheint somit einer wenn auch nicht hohen Temperatursteigerung zu bedürfen, wie auch die rein chemische Bildung von Ag_2F nach Guntz und Wöhler einer Temperatur von 50—90° bedarf. Vielleicht steht damit auch die Beobachtung von L. Pfaundler im Zusammenhange, dass neutrale Silberfluoridlösungen beim Eindampfen an der Luft messinggelbe und zugleich schwarze Blättchen abscheiden[1]), von denen erstere auch von Guntz[2]) für Ag_2F gehalten wurden.

Schlussbemerkung.

Die vorangehenden Versuche lehren, dass beim Arbeiten mit Silbercoulometern merkliche Fehler auftreten können. Sie sind bedingt durch das sich an einer löslichen Silberanode jederzeit einstellende Argento-Argentigleichgewicht. Dieses lässt sich auch rein chemisch durch Digestion von Silberlösungen mit metallischem Silber herbeiführen. Es lassen sich Lösungen herstellen, welche aus noch unbekannten Gründen, also in nicht immer reproduzierbarer Weise, sich stark mit $Ag_2^{\cdot}$ übersättigen und in diesem Zustande ziemlich haltbar sind. Gebrauchte Anodenflüssigkeiten von Coulometern und manche durch Digestion mit Silber erhaltene Silberlösungen sind solche übersättigte Lösungen, sie

[1]) Ber. Wien. Akad. **46**, 258 (1862).
[2]) Compt. rend. **110**, 1337 (1890).

haben gleiche Eigenschaften, zeigen erhöhtes elektrochemisches Äquivalent des Silbers und reduzieren Permanganat.

Die in neuerer Zeit verschiedentlich geleugneten Ergebnisse von Richards bestehen zu Recht, wie meine Versuche zeigen. Aus diesen ergibt sich, dass die von Kahle und dann von Richards zuerst gedeuteten Störungen, welche die Anodenlösung auf die Menge des kathodischen Silbers ausübt, notwendig stets eintreten müssen, da sie in der Natur des Silbers begründet sind, sofern Anodenlauge in merklichem Masse der Kathodenlauge sich beimischen kann. Zu richtigen Äquivalenten des Silbers gelangt man somit, wenn man die Anodenflüssigkeit von der Kathode fernhält; es spielt keine Rolle, auf welche Weise dies erreicht wird. Man kann dazu im Heber- und Zellencoulometer arbeiten. Anderseits kann man auch mit Hilfe eines grossen kathodischen Lösungsvolumens den Einfluss kleiner Mengen Anodenlösung auf ein unbeträchtliches Mass verringern, zugleich auch durch Vermeidung zu hoher Konzentration um die Anode, also durch hinreichend grossen Anodenraum, die Änderung des Elektrolyten an der Anode auf ein unschädlich kleines Mass zurückzuführen. Es ist also nicht notwendig jedes Fliesspapiercoulometer so fehlerhaft wie das andere. Ein solches von der Anordnung, wie es Smith, Mather und Lowry benutzten, ist schon merklich fehlerfrei gewesen. Dadurch erklärt es sich, dass dann die Untersuchungen mit Zellen- und Hebercoulometern keine andern Äquivalente gegeben haben, als diejenigen mit Fliesspapiercoulometern von solcher Einrichtung, wie sie sich nach sorgfältigen Messungen empirisch als einwandsfrei herausgestellt hatten. Es ist also nicht notwendig, Richards', Collins' und Heimrods durchaus richtige Beobachtungen über die möglichen Fehler des Fliesspapiercoulometers auf alle solche Instrumente auszudehnen und nach den von jenen Forschern beobachteten Abweichungen das mit einem Fliesspapiercoulometer gefundene elektrochemische Äquivalent des Silbers zu korrigieren.

Zusammenfassung.

1. An einer löslichen Silberanode stellt sich das Gleichgewicht $Ag^{\cdot} + Ag \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}$ ein. Das Vorhandensein von Argentoionen lässt sich nachweisen durch ihre reduzierende Wirkung auf Permanganat und das erhöhte elektrochemische Äquivalent des Silbers in solchen Lösungen.

2. Kann in einem Silbercoulometer die Anodenflüssigkeit zur Kathode gelangen, so muss die kathodisch abgeschiedene Silbermenge etwas grösser sein, als nach der Strommenge und dem richtigen elektrochemischen Äquivalent des Silbers zu erwarten wäre.

3. Der auftretende Fehler kann vermieden werden durch Fernhaltung der Anodenlauge von der Kathode, durch Anwendung von Heber- und Zellencoulometern.

4. Er kann auch im Fliesspapiercoulometer unmerklich klein werden, wenn bei hinreichend gross gehaltenem Anodenraum die $Ag_2^{\cdot}$-Ionenkonzentration an der Anode niedrig bleibt oder auch eine dort entstehende kleine $Ag_2^{\cdot}$-Konzentration durch Verdünnung mit einem grossen kathodischen Volumen für die kathodischen Erscheinungen unschädlich gemacht wird.

5. Der Fehler wird hingegen vergrössert durch hohe Konzentration der Silberlösung, zumal im Anodenraum, sowie durch erhöhte Temperatur, und kann dann selbst durch Dazwischenschaltung eines Diaphragmas zwischen Anode und Kathode nicht ganz ausgeschaltet werden.

6. Es ist für die Sicherheit der Angaben von Silbercoulometern gleichgültig, welches Silbersalz man als Elektrolyt verwendet, vorausgesetzt, dass dadurch nicht neue Fehler möglich sind. Zu den von Lord Rayleigh und von Smith und seinen Mitarbeitern für Nitrat, Chlorat und Perchlorat hierfür gemachten Erfahrungen konnte hier das Gleiche für Fluorid festgestellt werden. Im Zellencoulometer mit Tondiaphragma geben Nitrat- und Fluoridlösung allerdings nur bei kleiner Stromdichte übereinstimmende Werte. Bei höherer Stromdichte und namentlich bei Gegenwart freier Flussäure geben erstere Lösungen etwas zu hohe Werte. Es liess sich feststellen, dass dies auf der Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure beruht.

7. Aus Kieselfluorsilberlösungen wird Silber in dichter glatter Schicht abgeschieden, sein Äquivalentgewicht erscheint aber in neutraler Silicofluoridlösung etwas zu hoch.

8. Rein chemisch lassen sich Argentoionen enthaltende Lösungen herstellen durch Digestion von Silberlösungen mit feinverteiltem Silber; wie schon Jellinek fand, ist diese Erscheinung, wahrscheinlich bei Abwesenheit eines noch unbekannten Katalysators, nicht immer reproduzierbar.

9. In hochkonzentrierten Nitratlösungen kann die Silberanode durch Umkleiden mit Deckschichten von Silbernitrat in Fluorsilberlösungen von Subfluorid passiv werden.

10. Bei der Einwirkung von Licht auf Silberfluoridlösungen entsteht Silbersubfluorid, Silbersuperoxyd und Fluorwasserstoffsäure.

Dampfdruckuntersuchungen.

VII. Der Dampfdruck von getrocknetem Kalomel.

Von

Alexander Smith und Alan W. C. Menzies.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 11.)

Die Abhandlungen von Abbeg und F. M. G. Johnson[1]) über den Dampfdruck von trocknem Salmiak erschienen zur Zeit, als wir an unsere Untersuchungen zur Ermittlung der Konstitution des Kalomeldampfes[2]) durch Messungen des Dampfdruckes gewöhnlichen Kalomels gingen. Es lag daher auf der Hand[3]), auch das getrocknete Kalomel in den Kreis der Beratungen zu ziehen. Die Dampfdichtemessungen mehrerer Forscher hatten gezeigt, dass höchstens nur sehr wenig Hg_2Cl_2 im Dampf zugegen war. Unsere quantitative Untersuchung (loc. cit.) des Dampfes (nicht getrocknet) beweist endgültig, dass in der Tat keine messbare Menge von Hg_2Cl_2 noch von $HgCl$ anwesend ist. Demgegenüber hatte Brereton Baker[4]) für getrocknetes Kalomel bei 445° Dampfdichten gefunden, welche beinahe der Formel Hg_2Cl_2 entsprechen (Mittel der gef. Dichten 435; ber. für Hg_2Cl_2 470). Das Gelingen der letztern Messungen nach der V. Meyerschen Methode deutete auf die Erreichung eines Druckes der Hg_2Cl_2-Moleküle von der Grössenordnung einer Atmosphäre, wo das ungetrocknete Kalomel nur einen unmessbar kleinen Partialdruck derselben Molekülart liefert. Mit andern Worten, die Anomalie schien, wie beim Salmiak, nur noch einer Bestätigung durch Dampfdruckmessungen zu bedürfen.

Nach der von Wegscheider[5]) vorgeschlagenen, sehr plausiblen Erklärung ist zwar die Existenz einer Dimorphie eine Vorbedingung zum Auftreten der Anomalie. Beim Kalomel schien aber die Erfindung eines Übergangspunktes nie das Ziel einer systematischen Untersuchung

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 455, 458 (1908); **65**, 36 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 251 (1911); Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1541.

[3]) Siehe A. Smith, Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 187.

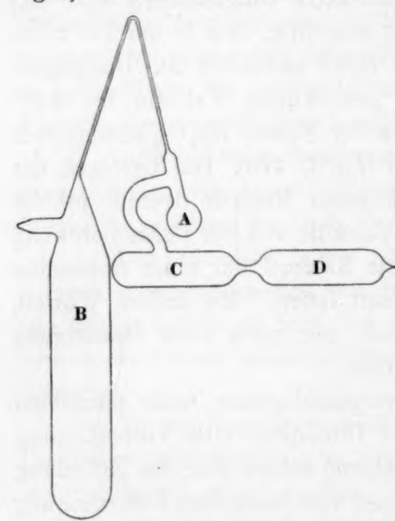
[4]) Trans. Chem. Soc. **77**, 646 (1900); siehe auch **65**, 611 (1895); **73**, 422 (1898).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 97 (1908); **75**, 369 (1911).

gewesen zu sein, und selbst beim Salmiak ist ein solcher (bei 159°) erst vor wenigen Monaten[1]) entdeckt worden. Ob die Gesamtdampfdrucke des trocknen, bzw. nichttrocknen Kalomels, wie beim Salmiak, sich als genau gleich erweisen würden, konnte nicht vorausgesehen werden. Indem der Dampfdruck des nichttrocknen Kalomels bei 445° zwei Atmosphären übersteigt, so könnte nämlich die trockne Probe einen bedeutend abweichenden Dampfdruck besitzen, ohne dass der Unterschied sich bei den Dampfdichtebestimmungen bemerkbar machen würde. Nach der Wegscheiderschen Theorie beruht aber die beim Salmiak auftretende genaue Gleichheit auf einem Zufall, und es war daher nach ihm das Wiederkehren der quantitativen Übereinstimmung sehr unwahrscheinlich. Gerade in der Ermittlung des diesbezüglichen Tatbestands versprach die Untersuchung einer zweiten Substanz die Möglichkeit eines theoretisch wichtigen Resultats.

Da das Trocknen recht langsam vorgeht, und die Ausführung einer neuen Versuchsreihe sechs bis acht Monate in Anspruch nehmen wird, so scheint es ratsam zu sein, besonders angesichts der Resultate der ersten Reihe, schon jetzt einen kurzen Bericht zu veröffentlichen.

Der Apparat und dessen Handhabung. Der Apparat (vgl. die Figur) bestand aus einer mit Kalomel (in bekannter Menge) beschickten Kugel *A*; einer 60 bis 66 ccm fassenden, aus einem grossen Versuchsrohr gefertigten und zur Erhaltung des Kalomeldampfes bestimmten Kugel *B* und zwei kleinern Kugeln *C* und *D* für das Phosphorpentoxyd. Der Apparat wurde sorgfältig mit Chromsäuremischung gereinigt und darauf getrocknet. Da durch die Belichtung des Kalomels, sowie durch dessen Reinigung mittels Sublimation Quecksilberchlorid als Unreinheit eingeführt wird, so wurde das Material (Kahlbaumsches) der Mitte der Masse in einer grossen Flasche entnommen und, ohne zu sublimieren, angewendet. Die Substanz, nach einstündiger Erhitzung im Luftbad auf 120°, wurde vor dem Abwägen im Dunkeln über Phosphorpentoxyd



[1]) R. C. Wallace, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910, 33; Chem. Zentralblatt 1910, I, 727.

aufbewahrt. Das Phosphorpentoxyd, nach der Methode von Shenstone im Sauerstoffstrom über Platinmohr destilliert, wurde anfangs in die Kugel *D* gebracht. Nach dem Beschicken und Zusammenschmelzen der Teile des Apparats wurde letzterer auf einen Druck von weniger als 0·01 mm ausgepumpt und zugeschmolzen. Von Zeit zu Zeit liess man eine kleine Bunsenflamme über die ganze Oberfläche, mit Ausnahme der Kugel *D*, streichen. Nach zwei oder mehr Tagen wurde das Pentoxyd vorsichtig in die Kugel *C* überdestilliert, worauf die Kugel *D* abgeschmolzen wurde. Um den Trockenprozess zu beschleunigen und den Grad des Trocknens zu erhöhen, gelangte der Apparat nun in einen elektrisch auf 115° erhitzten, selbstregulierenden Trockenofen. Bei dieser Temperatur hat das Kalomel so gut wie keinen Dampfdruck. Das Pentoxyd ist aber eine merkbar flüchtigere Substanz. Die Kugel *C* hing daher in einem mit Ein- und Ausfluss versehenen, mit laufendem Wasser (25°) gefüllten Gefäss. Durch diese Einrichtung wurde nicht nur die Verdampfung des Pentoxyds verhindert, sondern auch die Überdestillierung der Feuchtigkeit von der innern Oberfläche des Apparats und aus dem Kalomel, welche heiss waren, gefördert. Da das Trocknen bei 115°, anstatt bei Zimmertemperatur, ausgeführt wurde — und der Apparat ausgepumpt war, anstatt mit Gas bei Atmosphärendruck gefüllt zu sein —, sowie bei einem Versuch die Trockenzeit viel länger war, sind die Einrichtungen zum Trocknen wenigstens in diesem Versuch bedeutend wirksamer als selbst diejenigen, welche Baker in seinen Bestimmungen gebraucht hat.

Nach dem Verlauf der Trockenzeit wurde auch die Kugel *C* abgeschmolzen. Der Apparat wurde hierauf in ein Bad untergetaucht, das mit dem geschmolzenen Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat gefüllt und vorher auf den gewünschten Punkt, 352°, eingestellt worden war. Ein Glasschirm und eine kräftige Rührvorrichtung[1]) wurden gebraucht. Die Temperaturmessung geschah mittels eines mit Stickstoff gefüllten Thermometers, dessen Säule fast vollständig untergetaucht war. Die Temperaturablesungen wurden völlig korrigiert. Dieses Instrument wurde dem Platinwiderstandsthermometer deshalb vorgezogen, weil dasselbe Thermometer zur Messung der Dampfspannung des gewöhnlichen Kalomels bei der betreffenden Temperatur[2]) benutzt worden war, sowie auch, weil die höchste Genauigkeit beim Schätzen der absoluten Temperatur nicht angestrebt wurde. Zur Erreichung des Gleichgewichts blieb der Apparat 15 Minuten im Bade. Er wurde hierauf derart empor-

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1421.

[2]) Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1554.

gehoben, dass der hochgewölbte, kapillare Hals unmittelbar nach dessen Hervorragung aus der Schmelze die Spitze einer vorher eingestellten Stichflamme traf und zugeschmolzen wurde. Auf diese Weise findet, wie wir früher betont haben[1]), keine Spur von Nachdestillation statt.

Nach Entfernung des Apparats aus dem Bade wurde das Gewicht des Kalomels in der grossen Kugel, durch Bestimmung der in Kugel A verbleibenden Menge, ermittelt. Der Gehalt der grossen Kugel wurde gemessen und durch Korrektion für die Ausdehnung des Glases das Volumen bei 352° ausgewertet.

Die Theorie der Methode. Die Dampfspannungen des nichttrocknen Kalomels sind schon aus unsern frühern Messungen bekannt. Wir hatten auch experimentell bewiesen: 1. dass der gesättigte Dampf lediglich aus Hg und $HgCl_2$ besteht, ohne messbare Beimengung von Hg_2Cl_2, und 2. dass innerhalb enger Fehlergrenzen die Dichte des gesättigten Dampfes aus gewöhnlichem Kalomel normal ist (loc. cit.), und der Zusammensetzung $Hg + HgCl_2$ entspricht. Angesichts dieser Tatsachen war es daher möglich, das Quantum Kalomel zu berechnen, welches in eine Kugel bekannter Grösse bei einer bestimmten Temperatur verdampfen würde. Die Ergebnisse der Versuche dürften voraussichtlich mit einer der drei folgenden Möglichkeiten zusammenfallen:

Im Falle, dass der Dampf des trocknen Kalomels ausschliesslich aus Hg_2Cl_2 besteht, und dass das abnormale Verhalten des trocknen Salmiaks beim Kalomel nicht vorkommt, muss der Gesamtdruck im Apparat nur gleich dem Partialdruck der Hg_2Cl_2-Moleküle im Dampfe des gewöhnlichen Kalomels sein, einem Partialdruck, welcher nach unserer Untersuchung gleich Null ist. In diesem Falle müsste kein Kalomel sich in Kugel B vorfinden. Im entgegengesetzten Grenzfall, dass die in Kugel B sich vorfindende Menge das Doppelte desjenigen Gewichts ist, welches gewöhnliches Kalomel in demselben Apparat bei derselben Temperatur berechnungsweise liefern würde, ist das Resultat auch eindeutig. In diesem Falle besteht der Dampf ausschliesslich aus Hg_2Cl_2-Molekülen und übt einen Dampfdruck aus, welcher genau gleich dem Gesamtdampfdruck des gewöhnlichen Kalomels ist. Aus Bakers Versuchen und der Analogie mit dem Salmiak war dieses Resultat als eine Möglichkeit vorauszusehen. Die sonst mögliche Deutung, dass das Molekulargewicht einfach war, würde den Schluss mit sich bringen, dass durch das Trocknen der Dampfdruck auf das Doppelte erhoben wurde, ein Schluss, welcher sicherlich abgewiesen werden darf. Endlich, als dritter Fall, könnte ein zwischenliegendes Gewicht gefunden

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. **32**, 1550.

werden. Hier wäre der Druck mit ziemlicher Sicherheit unter Annahme des doppelten Molekulargewichts zu berechnen. Nur beim Auftreten des genauen Gewichts, welches ungetrocknetes Kalomel liefern würde, müsste man, wenigstens vorläufig, auf ungenügendes Trocknen schliessen.

Die Methode ist zwar indirekt, hat aber den grossen Vorzug, viel leichter ausführbar zu sein, als eine direkte Methode, welche, wie es die Johnsonsche tut, gleichzeitiges Messen der Dampfdichte und des Druckes erlauben sollte, und behält noch die Eigenschaft, brauchbare Resultate erwarten zu lassen.

Die Resultate. Es wurden fünf Versuche angestellt, aber in nur zweien derselben war Phosphorpentoxyd das Trockenmittel. Bei den drei andern, wovon zwei ohne Unfall durchgeführt wurden, enthielt die Kugel *C* eine flüssige Kalium-Natriumlegierung. Wegen der Beweglichkeit dieser Legierung, welche die häufige Bildung einer ganz reinen Oberfläche gestattete, dachten wir, ein besonders kräftiges Trockenmittel in Händen zu haben. Wir hofften auch, durch die Erreichung einer dauernd reinen Oberfläche ein Zeichen des vollendeten Trocknens zu gewinnen. Diese beiden Versuche lieferten jedoch nur die für nichtgetrocknetes Kalomel berechneten, normalen Werte. Prof. W. A. Noyes, in einer Privatmitteilung, hat inzwischen unsere Aufmerksamkeit auf seine Beobachtung[1]) gelenkt, dass das Natrium seine reine Oberfläche behalten kann auch bei Gegenwart von noch feuchtem Wasserstoff (0·05 mg Wasser pro Liter). Diese beiden Versuche müssen also für Messungen mit nichtgetrocknetem Kalomel gelten. Dieselben sind daher als solche weiter unten angeführt.

Bei 352°, der nach unserm Quecksilberthermometer gebrauchten Temperatur, ist der Dampfdruck des gewöhnlichen Kalomels (mit Hilfe desselben Thermometers gemessen) gleich 347 mm. Da nach unsern frühern Verhandlungen der Dampf unter diesen Bedingungen sich wie ein Normalgas verhält, so darf man annehmen, dass ein Mol den Raum von 22·4 Litern (bei 0° und 760 mm) ausfüllt. Hieraus, unter Anwendung der Atomgewichte $Hg = 200{\cdot}0$ und $Cl = 35{\cdot}46$, berechnet sich die Dichte von Kalomeldampf (Gewicht von 1 ccm) bei 352° und 347 mm Druck zu 0·002096.

Versuch 1. Nichtgetrocknetes Kalomel (*Na-K*-Legierung, im Ofen acht Tage). Volumen 57·16 ccm, Gewicht 0·1146 g. Dichte des gesättigten Dampfes gef. 0·002005.

Versuch 2. Nichtgetrocknetes Kalomel (*Na-K*-Legierung, im Ofen

---

[1]) Am. Chem. Journ. **12**, 454 (1890).

64 Tage). Volumen 61·91 ccm, Gewicht 0·1331 g. Dichte des gesättigten Dampfes gef. 0·00215.

Das Mittel aus diesen beiden Werten für die Dichte des gesättigten Dampfes aus nichtgetrocknetem Kalomel, 0·00208, weicht um 0·8% von dem berechneten ab und liegt also innerhalb des Versuchsfehlers. Es wurde, wie gesagt, eine hohe Genuuigkeit nicht angestrebt.

Versuch 3. Getrocknetes Kalomel. Das Pentoxyd wurde nach drei Tagen in die zweite Kugel destilliert. Der Apparat blieb darauf bei Zimmertemperatur 63 Tage und im Ofen noch acht Tage. Volumen 65·53 ccm, Gewicht 0·1320 g, Dichte gef. 0·002015.

Die Dichte ist normal. Das Trocknen war offenbar nicht kräftig genug, um die gewöhnliche Dissociation aufzuheben.

Versuch 4. Getrocknetes Kalomel. Nach dem Überdestillieren des Pentoxyds in die zweite Kugel wurde der Apparat sofort in den Ofen gesetzt und blieb darin (bei 115°) vom 18. März bis zum 30. August 1910, also $5^1/_2$ Monate. Die Messung wurde hierauf ausgeführt. Bei den andern Versuchen war das Kalomel zumeist in Form von zerstreuten Kristallen nach Abkühlung der Kugel sichtbar. Bei diesem Versuche war überhaupt kein Beschlag zu sehen. Zufälligerweise waren aber einige Tropfen der geschmolzenen Badnitrate durch eine sehr kleine, beim Zuschmelzen der Kapillaren entstandene Öffnung eingedrungen. Es lag die Möglichkeit vor, dass der Kalomeldampf sich vollständig auf den Salzen kondensiert hat. Der Inhalt der Kugel löste sich jedoch vollständig in Wasser auf. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff erschien ein sehr kleiner Niederschlag (wahrscheinlich Schwefel, durch Oxydation entstanden), welcher eine äusserst schwache Orangefärbung (Spur von HgS) aufwies.

Dichte Null; Dampfdruck des getrockneten Kalomels Null.

Eine vor der Messung mittels einer Lupe ausgeführte Untersuchung des Apparats hatte gezeigt, dass der kapillare Hals und der ganze Durchgang für den Dampf offen und unverstopft war.

Bei den andern drei Versuchen wurde nur der Kalomelverlust in Kugel A bestimmt. Beim vierten war wegen des sehr langen Verweilens im Ofen dieser Verlust jedoch nicht ohne weiteres gleich der bei der Messung in die grosse Kugel übergehenden Dampfmenge aufzunehmen. Es ist zwar der Dampfdruck des Kalomels bei 115° unter gewöhnlichen Umständen zu vernachlässigen. Es war aber doch möglich, dass während der $5^1/_2$ Monate eine messbare Menge Substanz sich verflüchtigen und in die kalte Pentoxydkugel kondensieren würde. Daher die Notwendigkeit, auch den Inhalt der grossen Kugel direkt zu untersuchen. Diese

Erwartung wurde auch bestätigt, indem das Kalomel einen Verlust von 0·0081 g aufwies. Eine solche Menge Kalomel wie 8·1 mg würde aber, wenn sie in die grosse Kugel gelangt wäre, eine recht deutliche Reaktion mit dem Schwefelwasserstoff gezeigt haben, was nicht der Fall war. Es ist also nicht zu bezweifeln, dass selbst die geringfügige beobachtete Verflüchtigung von 8·1 mg während des Trockenprozesses und nicht bei der Messung stattfand.

Schlüsse. Als unmittelbarer Schluss folgt, dass, was diese Versuche betrifft, kein Widerspruch gegen die Gesetze des heterogenen Dissociationsgleichgewichts zum Vorschein gekommen ist. Das Resultat ist normal.

Das Resultat ist jedoch unerwartet und lässt den scheinbaren Widerspruch zwischen den Bakerschen Versuchsergebnissen und denselben Gesetzen unerklärt. Aus den Bakerschen Ergebnissen könnte man vielleicht zwei Schlüsse ziehen, nämlich 1. dass durch Trocknen die Dissociation der Hg_2Cl_2-Moleküle verhindert wird, und 2. dass bei trocknem Kalomel (im Gegensatz zu nichttrocknem) die Hg_2Cl_2-Moleküle ziemlich flüchtig sind. Bei unserm vierten Versuch ist zweifellos die Verhinderung der Dissociation auch vorgekommen. Der Unterschied liegt wohl darin, dass, wahrscheinlich wegen des kräftigern Trocknens, die Flüchtigkeit der Hg_2Cl_2-Moleküle ausblieb. Die verminderte Flüchtigkeit wäre ihrerseits auf zweierlei Weise zu erklären, und zwar, entweder durch eine blosse Verlangsamung des Verflüchtigungsprozesses oder durch die Verhinderung einer vorangehenden Dissociation einer Molekülgattung von grösserm Molekulargewicht.

Was die erste dieser Hypothesen betrifft, so heisst es, dass der überhaupt erreichbare Gleichgewichtsdampfdruck ziemlich gross war, dass aber die Bildung des Dampfes so enorm verzögert wurde, dass selbst nach 15 Minuten der Druck noch keinen merkbaren Schritt gegen den Gleichgewichtszustand gemacht hatte[1]). Dass die Verflüchtigungsfähigkeit nicht immer durch Trocknen aufgehoben wird, sieht man schon aus der Tatsache, dass das Phosphorpentoxyd, welches selbst nicht weniger trocken sein kann als ein anderer daneben stehender Körper, doch leicht destillierbar ist. Auch wenn man eine Beeinträchtigung der Verflüchtigungsgeschwindigkeit als eine besondere Eigen-

---

[1]) Schon nach 10 Minuten erhielten wir bei einer andern Gelegenheit eine gute Bestimmung, und das rasche Überströmen der Substanz, welche in der noch nicht ganz untergetauchten Kapillare deutlich zu sehen war, liess ziemlich sicher schliessen, dass tatsächlich das Gleichgewicht in wenigen Sekunden sich erreichen lässt.

schaft des Kalomels annimmt, so stösst man auf Schwierigkeiten. Man sollte nämlich erwarten, dass schon Baker eine gewisse, wenn auch nicht so enorme Verzögerung der Verflüchtigung hätte beobachten sollen. In seiner Abhandlung steht aber nichts über einen Unterschied der Verflüchtigungsgeschwindigkeit zwischen den Versuchen, welche die einfache Dichte, und denjenigen, welche die doppelte Dichte ergaben. In einer Privatmitteilung, wofür wir ihm sehr zu Danke verpflichtet sind, teilt er uns auch mit, dass in der Tat kein merkbarer Unterschied beobachtet wurde[1]). Die Verzögerungshypothese findet also in den bisher bekannten Tatsachen keine Unterstützung.

Das Äusserste, was man vielleicht bis jetzt sagen kann, ist, dass drei Stadien zu existieren scheinen: 1. nichttrockenes Kalomel mit normaler Dampfdichte und normalem Dampfdruck; 2. trockenes Kalomel (Baker) mit doppelter Dampfdichte und augenscheinlich wenig oder gar nicht verändertem Dampfdruck; 3. äusserst trockenes Kalomel (S. und M.) mit keinem Dampfdruck oder wenigstens keinem Zeichen davon nach 15 Minuten. Der erste und der dritte von diesen Fällen sind normal und leicht verständlich. Die weitern Versuche, die wir angestellt haben, dürfen vielleicht auf den abnormalen zweiten Fall Licht werfen.

[1]) Herr Dr. Baker schreibt: „I have looked up my notebooks, but I can find no note of any slowness in the vaporisation of calomel. The experiments with the dried substance were accompanied by check experiments with calomel of ordinary dryness, but no striking difference could have happened, or I think I should have noticed it".

Die Universität Chicago, Dezember 1910.

Die Dynamik osmotischer Zellen.

I. Vorläufige Mitteilung.

Von

A. von Antropoff.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 11.)

1. Einleitung.

Durch die sogenannten indirekten Methoden, d. h. die Gefrierpunktserniedrigungen, die Siedepunktserhöhungen und andere Eigenschaften der Lösungen ist die Theorie der Lösungen von van 't Hoff, insbesondere die Analogie zwischen dem osmotischen Druck und dem Druck von Gasen, in unzählbar vielen Fällen auf das glänzendste bestätigt worden. Durch direkte, absolute Messungen des osmotischen Druckes konnten aber die Gültigkeit der Gasgesetze für denselben nur an wässerigen Zuckerlösungen und Ferrocyankupfermembranen durch die Versuche von Pfeffer und deren bewunderungswerte Vervollkommnung durch H. N. Morse und seine Mitarbeiter[1]) nachgewiesen werden, während die übrigen Messungen meist grosse Abweichungen ergaben. Zwar zeigten Tammann[2]) und vor allem van 't Hoff[3]) selbst in bezug auf die damals vorliegenden Daten, dass eine Berücksichtigung des Molekularzustandes des gelösten Stoffs oder der Durchlässigkeit der Membran die Abweichungen zu scheinbaren macht, oder die Möglichkeit dazu ergibt. Neuerdings erheben aber verschiedene Forscher mit erneuter Kraft ihre Stimme gegen die van 't Hoffschen Gesetze, weil die von ihnen erhaltenen Abweichungen sich nicht auf die früher angegebenen Weisen beseitigen lassen. In den Versuchen von Kahlenberg und Wilcox ist der Molekularzustand der gelösten Stoffe normal, und die genügende Halbdurchlässigkeit der Membran wird nachgewiesen. Die Prüfung dieser Versuche durch einen Führer aus dem van 't Hoffschen Lager, durch E. Cohen mit J. W. Commelin bestätigt dieses, ohne dass ein Versuch zur Erklärung der Abweichungen

---

[1]) Literaturangaben bei E. Cohen und J. W. Commelin, Osmotische Studien. Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 12 u. 14 (1908).

[2]) Ebenda **9**, 98 (1892).

[3]) Ebenda S. 477.

gemacht wird. Daher fühlen Kahlenberg und Wilcox sich berechtigt, zu sagen: „Indeed it would seem probable that the results obtained with cane sugar solutions and copper ferrocyanide membranes are rather a curious exception than an example of the usual osmotic behavior of substances". [Tatsächlich erscheint es wahrscheinlich, dass die mit Zuckerlösungen und Ferrocyankupfermembranen erhaltenen Resultate eher eine eigentümliche Ausnahme, als ein Beispiel für das gewöhnliche osmotische Verhalten von Substanzen bilden[1])] und „such a discrepancy cannot be explained on the basis of any gas theorie of solution [solche Abweichungen können nicht auf der Basis irgend einer Gastheorie der Lösungen erklärt werden[2])]".

Zur Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs zwischen Theorie und Erfahrung ist eine rationelle Theorie der Osmose in Zellen mit durchlässigen und im Grenzfall halbdurchlässigen Membranen erforderlich. Dieselbe soll in vorliegender, vorläufiger Mitteilung möglichst kurz, wenn auch nicht mit aller Genauigkeit gegeben werden; eine genauere Entwicklung hat nach Meinung des Verfassers erst dann einen Zweck, wenn ein genügendes Versuchsmaterial geschaffen ist, und soll dann gebracht werden. Die Brauchbarkeit der Theorie kann zunächst mehr qualitativ an den Versuchen von E. Cohen und J. W. Commelin[3]) gezeigt werden.

2. Die Versuche von E. Cohen und J. W. Commelin.

Cohen und Commelin wandten eine grosse Mühe daran, durch Vervollkommnung der Versuchsanordnung die Versuche von Kahlenberg und seinen Schülern mit Zucker-Pyridinlösungen und Gummimembranen reproduzierbar zu gestalten. Unsere Tabelle, S. 727, enthält unter 1, 2 und 4 die Zuckerkonzentration c (Mol pro Liter), den nach van 't Hoff berechneten osmotischen Druck P und den gefundenen Druck p_m. Im scheinbaren Widerspruch mit der Theorie von van 't Hoff stehen: a) die verschiedenen Werte von p_m bei gleichen Konzentrationen; b) die vollständig voneinander abweichenden Werte von P und p_m; c) das Sinken des Druckes nach erreichtem Maximum p_m; und d) eine bedeutende Beeinflussung von p_m durch Spuren von Wasser, das selbst keinen osmotischen Druck ausübt.

Während die van 't Hoffsche Theorie nur bei Anwendung wirklich halbdurchlässiger Membranen gilt, lassen die von Kahlenberg,

---

[1]) L. Kahlenberg, Journ. physic. Chemistry **13**, 98 (1909).
[2]) W. G. Wilcox, ebenda **14**, 591 (1910).
[3]) Loc. cit.

Wilcox und Cohen und Commelin benutzten Membranen stets geringe Mengen des gelösten Stoffs durch. Wegen der Kleinheit dieser Mengen werden aber diese Membranen von den genannten Autoren praktisch für ideal angesprochen. Cohen und Commelin begründen dieses mit folgenden Worten: „Ausserdem ist zu bemerken, dass, wo das Auffinden einer völlig semipermeablen Membran vielleicht erst in einer fernern Zukunft stattfinden wird, wir allen Grund haben, jede Membran, die sich diesem Ideal mehr oder weniger nähert, dankbar zu begrüssen. Und dies um so mehr, als Messungen mit derartigen Membranen zur Prüfung der Theorie des osmotischen Druckes vollständig ausreichen, falls man die zu beiden Seiten der Membran herrschenden Konzentrationen im Augenblick des Maximaldruckes genau kennt." Wir haben die von Cohen und Commelin gegebenen Werte der Drehung der Polarisationsebene bei den Konzentrationen c als α'' unter 7 und während der Messung von p_m als α unter 5 tabelliert. Daraus ergeben sich die korrigierten Werte unter 3, in welchen die Durchlässigkeit der Membran gemäss den Angaben dieser Autoren berücksichtigt ist. Mit Recht schreiben sie: „Ein Blick — zeigt —, dass diese Konzentrationsabnahme bei weitem nicht ausreicht, um die grossen Differenzen zwischen den beobachteten Drucken und den theoretisch berechneten zu erklären". Bezüglich der Aussenflüssigkeit ist die Korrektur fortgelassen, weil sie etwa zehnmal kleiner ist.

Dass trotzdem die Durchlässigkeit der Membran sehr bedeutende Abweichungen von den Gasgesetzen verursacht, werden die weitern Kapitel zeigen.

3. Die Geschwindigkeit der Druckzunahme im Osmometer.

Wir wollen annehmen, dass in einem offenen Manometerrohr des Osmometers der Druck um dp steigt, wenn dS ccm Flüssigkeit ins Rohr treten. Während das geschieht, sollen ds ccm des Lösungsmittels eintreten und ds' ccm des gelösten Stoffs durch die Membran hinausgehen. Die Geschwindigkeit, mit der der Druck steigt, ist dann:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dS}{dt} = \frac{ds}{dt} - \frac{ds'}{dt}. \tag{1}$$

Die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel eintritt, ist proportional der treibenden Kraft P der Osmose, vermindert um den entgegenwirkenden hydrostatischen Druck p_t zur Zeit t, und proportional der Durchlässigkeit σ der Membran für das Lösungsmittel. Wir erhalten folglich, den Proportionalitätsfaktor fortlassend:

$$\frac{ds}{dt} = \sigma.(P - p_t). \qquad (2)$$

Ebenso erhalten wir für den gelösten Stoff:

$$\frac{ds'}{dt} = \sigma'.P. \qquad (3)$$

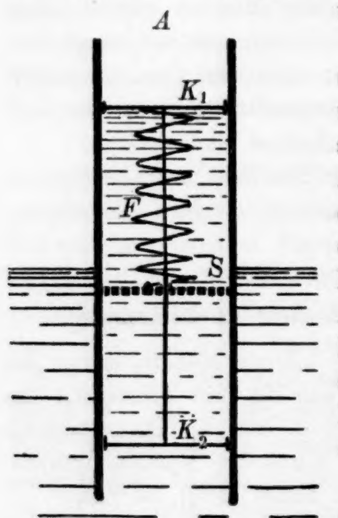
(Für konzentrierte Lösungen wäre wohl in (2) p_t mit dem Molenbruch oder einer andern symmetrischen Funktion beider Stoffe zu multiplizieren, und in (3) ein entsprechendes Produkt zu P zu addieren.)

Aus (1), (2) und (3) folgt:

$$\frac{dp}{dt} = \sigma.(P - p_t) - \sigma'.P. \qquad (4)$$

4. Ein mechanisches Modell für die Osmose.

Die Auffassungen des osmotischen Drucks als Druck des gelösten Stoffs und als Anziehungskraft zwischen demselben und dem Lösungsmittel können als identisch betrachtet werden. Es sei hier ein mechanisches Modell angegeben, das dieses und gleichzeitig die Ableitung unserer Gleichungen versinnbildlicht.



Im Zylinder A (vgl. die Figur) befinde sich unbeweglich das Sieb S. Zwischen diesem und dem beweglichen Kolben K_1 befindet sich die zusammengedrückte Spiralfeder F. Am obern Ende derselben hängt mittels eines durch eine Bohrung des Siebes gehenden Stabes der zweite bewegliche Kolben K_2. Der Zylinder taucht ins Wasser und ist bis K_1 mit Wasser gefüllt. Wir erhalten so das Bild einer osmotischen Zelle, in welcher das Wasser das Lösungsmittel, das Sieb die Membran und die Feder den gelösten Stoff darstellt.

Das Expansionsbestreben der Feder hebt den Kolben K_1 (entsprechend der Oberfläche der Lösung), und das Wasser tritt durch das Sieb ein. Die Feder wird aber keine expandierende Wirkung mehr auf die überm Sieb befindliche Flüssigkeit haben, wenn der Kolben K_1 entfernt ist. Die Spannung des Stabes übt dann mittels des Kolbens K_2 eine anziehende Kraft auf die Flüssigkeit unterm Sieb aus, wodurch sie eintritt. Sind hingegen beide Kolben vorhanden, so lässt sich nicht mehr sagen, welche von beiden Kräften die Flüssigkeit durch das Sieb treibt.

In unserm Modell ist die Kraft oder die Geschwindigkeit, mit der das Wasser in die Zelle strömt, proportional der Spannkraft der Feder, vermindert um den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule im Zylinder über dem Niveau der Aussenflüssigkeit. Wir erhalten eine Gleichung, die unserer Gleichung (2) analog ist. Die Kraft, mit der die Feder das Sieb zu durchdringen strebt, ist dagegen gleich ihrer Spannkraft; der hydrostatische Druck der Flüssigkeit spielt hier keine Rolle. Wir würden folglich eine Gleichung erhalten, die unserer Gleichung (3) analog ist. Vernachlässigt haben wir in beiden Ableitungen das Gewicht der Feder in Wasser. Unsere Gleichungen entsprechen daher dem Fall, dass das Gewicht der Feder in Wasser gegen ihre Spannkraft verschwindend klein ist.

5. Das dynamische Gleichgewicht.

Gemäss unserer Gleichung (4):

$$\frac{dp}{dt} = \sigma . (P - p_t) - \sigma' . P$$

vermindert sich $\frac{dp}{dt}$ mit dem Wachsen von p_t, bis die Geschwindigkeit Null wird, und ein dynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Für diesen Maximalwert p_m erhalten wir folglich:

$$\sigma . (P - p_m) - \sigma' . P = 0,$$

oder:

$$p_m = P \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} . \tag{5}$$

Wir sehen hieraus, dass nicht der absolute Wert von σ' für p_m massgebend ist, sondern die Differenz $\sigma - \sigma'$. Nur falls σ' gegen σ sehr klein ist, wird:

$$p_m = P,$$

also der gemessene Druck p_m gleich der treibenden Kraft P der Osmose oder dem van 't Hoffschen osmotischen Druck. Nur dann kann also gemäss der van 't Hoffschen Theorie der gemessene Druck:

$$p_m = \frac{RT}{V}$$

sein. Der für durchlässige und halbdurchlässige Membranen allgemeine Ausdruck der van 't Hoffschen Theorie lautet daher:

$$p_m = \frac{RT}{V} \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} = \frac{RT}{V} \frac{\sigma}{-} . \tag{6}$$

Den Faktor bei P, resp. $\frac{RT}{V}$ wollen wir den Durchlässigkeitskoef-

fizienten nennen. Um in demselben die Durchlässigkeiten durch die messbaren Grössen der Mengen der durchgelassenen Stoffe zu ersetzen, nehmen wir an, dass die Durchlässigkeiten für verschiedene Stoffe im Verhältnis der Mengen der in gleichen Zeiten durchgelassenen Stoffe und im umgekehrten Verhältnis der sie treibenden Kraft stehen. Wenn die zur Zeit t im Zeitelement durch die Membran gehenden Stoffmengen ds_t und ds_t' sind, finden wir:

$$\underline{\sigma} = \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} = \frac{ds_t - ds_t' \frac{P - p_t}{P}}{ds_t}, \tag{7}$$

oder solange p klein gegen P ist:

$$\underline{\sigma} = \frac{ds_0 - ds_0'}{ds_0}. \tag{8}$$

Sind die während der Dauer des ganzen Versuchs durchgehenden Stoffmengen s und s', so erhalten wir in erster Annäherung:

$$\underline{\sigma} = \frac{s - s'}{s},$$

oder besser, wenn wir annehmen, dass während der ganzen Zeit ein mittlerer hydrostatischer Druck $\frac{1}{2}p$ geherrscht hat:

$$\underline{\sigma} = \frac{s - s' \frac{P - \frac{1}{2}p_m}{P}}{s}. \tag{9}$$

6. Der Durchlässigkeitskoeffizient.

So nannten wir den Ausdruck:

$$\frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} = \underline{\sigma}.$$

Dieser bildet den Massstab für die Halbdurchlässigkeit einer Membran, und weder die Konzentration des in die Aussenflüssigkeit gelangten gelösten Stoffs, noch dessen absolute Menge. Beide Grössen können verschwindend klein sein, während σ alle Werte von 0 bis 1 hat, wenn das Volumen der Aussenflüssigkeit sehr gross ist, oder wenn σ und σ' beide sehr klein sind. Die Nichtbeachtung des Durchlässigkeitskoeffizienten hat dazu geführt, aus alleiniger Beobachtung kleiner Werte der Konzentration in der Aussenflüssigkeit und von kleinen Mengen des gelösten Stoffes in derselben, auf praktisch genügende Halbdurchlässigkeit zu schliessen. Jetzt sehen wir, dass zur Beurteilung derselben stets die Menge des aus der Zelle tretenden gelösten Stoffs mit dem

gleichzeitig eintretenden Lösungsmittel verglichen werden muss. Und es ist zu beachten, dass letztere bei Anwendung von Quecksilbermanometern mit engem Rohr sehr klein sein kann.

7. Die scheinbaren Widersprüche zwischen der van 't Hoffschen Theorie und den direkten Messungen des osmotischen Druckes.

a. Die Abweichungen des beobachteten Druckes von den Gasgesetzen.

Wir wollen jetzt den Nachweis erbringen, dass in Versuchen, in denen die Membran auf Grund von Konzentrationsbestimmungen in der Aussenflüssigkeit praktisch als halbdurchlässig betrachtet wurde, der Durchlässigkeitskoeffizient von der Einheit erheblich verschieden ist.

Zur annähernden Berechnung desselben haben wir in der Arbeit von Cohen und Commelin alle Daten. Dazu geben wir unserer Gleichung (9) die Form:

$$\sigma = \frac{s - s' + s' \frac{p_m}{2} \frac{V}{RT}}{s}. \qquad (9')$$

$s - s'$ ist der Volumzuwachs der Innenflüssigkeit beim Steigen des Manometers von 0 auf p_m. Wir finden:

$$s - s' = p_m \frac{\pi d^2}{4} \text{ ccm},$$

wo der Durchmesser d des Manometerrohrs gleich 0·05 cm ist.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$c = \frac{1}{v}$	$P = \frac{RT}{V}$	$P' = \frac{RT}{V'}$	p_m gef.	α	α'	α''	s	s'	$\frac{\sigma - \sigma'}{\sigma}$	$\frac{RT}{V'} \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma}$
0·025	**46**	**42**	10	3·5°	0·04°	3·8°	0·068	0·048	**0·28**	**16**
0·025	**46**	**43**	6·2	3·6	0·02	3·8	0·036	0·024	**0·39**	**17**
0·025	**46**	**42**	18	3·5	0·01	3·8	0·048	0·012	**0·80**	**34**
0·025	**46**	**42**	12	3·5	0·03	3·8	0·060	0·036	**0·50**	**21**
0·05	**93**	**89**	35	7·3	0·04	7·6	0·12	0·048	**0·67**	**60**
0·05	**93**	**90**	41	7·4	0·03	7·6	0·12	0·036	**0·76**	**68**
0·05	**93**	**88**	35	7·1	0·05	7·6	0·13	0·06	**0·63**	**55**
0·05	**93**	**89**	22	7·2	0·05	7·6	0·11	0·06	**0·49**	**43**
0·10	**186**	180	82	14·5	0·05	14·9	0·22	0·06	**0·79**	**142**
0·10	**186**	178	67	14·4	0·06	14·9	0·20	0·07	**0·73**	**130**
0·10	**186**	181	51	14·6	0·04	14·9	0·15	0·05	**0·73**	**130**
0·10	**186**	179	72	14·5	0·06	14·9	0·21	0·07	**0·70**	**125**

Nach denselben Autoren beträgt die Drehung der Polarisationsebene für eine $^1/_{1200}$-norm. Zuckerlösung 0·15. Das Volumen des in die

Aussenflüssigkeit (1 Liter) gelangten Zuckers berechnet sich daher aus α' nach der Formel:

$$s' = \frac{342 \,.\, \alpha'}{1200 \,.\, 0{\cdot}15 \,.\, 1{\cdot}6}.$$

In der Tabelle sind unter 8 und 9 die so gefundenen Werte von s und s' und unter 10 die daraus nach Gleichung (9) berechneten Werte des Durchlässigkeitskoeffizienten gegeben. Man sieht, dass dieselben sehr beträchtlich von der Einheit abweichen, und dass daher die von Kahlenberg, Wilcox und auch von Cohen und Commelin für praktisch halbdurchlässig gehaltenen Membranen, trotz der geringen Mengen der gelösten Stoffe in der Aussenflüssigkeit, nicht im entferntesten halbdurchlässig sind.

Berechnen wir jetzt im Einklang mit der Theorie von van 't Hoff die Werte von p_m aus der Gleichung (6), so erhalten wir die unter 11 stehenden Werte. Wir sehen, dass dieselben viel kleiner sind als die bisher erwarteten Werte unter 2 und 3 und dabei keinen Widerspruch mit den Gasgesetzen bilden, sondern gerade aus diesen folgen. Zur quantitativen Prüfung genügt, wie gesagt, das vorliegende Material nicht. Die berechneten Werte nähern sich nur den gefundenen, ohne sie zu erreichen. Es sind aber auch in unserer Theorie noch einige Faktoren unberücksichtigt geblieben, die alle, soweit der Verfasser sie eben übersieht, die berechneten Werte noch herabsetzen würden.

b) Das Sinken des Druckes nach Erreichung des Maximums.

Zu den nicht berücksichtigten Faktoren gehört die Veränderlichkeit des Durchlässigkeitskoeffizienten während eines Versuchs. Die Durchlässigkeit der Membranen für Flüssigkeiten scheint eine gegen verschiedene Einflüsse sehr empfindliche Grösse zu sein. So beobachteten Earl of Berkley und E. Hartley[1]), dass die Durchlässigkeit von Ferrocyankupfermembranen für Wasser mit der Zeit bedeutend abnimmt, und Walden[2]) fand dasselbe in bezug auf gelöste Stoffe. Der Unterschied der Durchlässigkeiten beider Stoffe und damit der Durchlässigkeitskoeffizient können natürlich in noch höherm Masse variieren. Das mag für Kautschukmembranen unter der tagelangen Einwirkung von Pyridin noch mehr der Fall sein. Es scheint auch bei den Durchlässigkeiten, wie im allgemeinen in der Natur, ein Ausgleich der Unterschiede stattzufinden.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. (A) **72**, 271 (1909).

[2]) Osmotische Vorgänge an Niederschlagsmembranen. Riga 1893. S. 52 (russisch).

Damit könnten aber der Durchlässigkeitskoeffizient und der Druck im Osmometer auf Null sinken.

Auch der Zutritt von Wasser scheint nach den Beobachtungen von Cohen und Commelin den Durchlässigkeitskoeffizienten im höchsten Masse zu beeinflussen.

c) Die mangelnde Übereinstimmung zwischen den Versuchen mit gleichen Konzentrationen.

Unsere Tabelle zeigt, dass in Versuchen mit gleichen Konzentrationen die Durchlässigkeitskoeffizienten um über 100% schwanken. Die scheinbaren Unterschiede im osmotischen Druck werden damit auf die weniger rätselhaften Verschiedenheiten der Unterschiede der Durchlässigkeiten der Membranen für Pyridin und Zucker zurückgeführt.

8. Die Messung des osmotischen Druckes mit durchlässigen Membranen.

Die Gleichungen (5) und (4) führen zu Methoden, den osmotischen Druck P an Zellen zu messen, deren Membranen nicht halbdurchlässig sind. Nach Gleichung (5):

$$p_m = P \cdot \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma}$$

geschieht es, indem wir den Druck p_m messen, nachdem sich ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, und gleichzeitig die ein- und austretenden Stoffmengen bestimmen.

Anstatt den Druck p_m zu messen, können wir aber auch die Geschwindigkeit $\frac{dp}{dt}$ in der Gleichung (4):

$$\frac{dp}{dt} = \sigma . (P - p_t) - \sigma' . P$$

und die dazu gehörigen Grössen p_t, σ und σ' bestimmen.

Die Schwierigkeit, halbdurchlässige Membranen zu beschaffen, würde zur Messung des osmotischen Druckes fortfallen, und die Anwendung durchlässiger Membranen scheint dazu noch die Aussicht zu bieten, einen viel tiefern Einblick in das Wesen der Osmose zu schaffen, als es mit halbdurchlässigen Membranen möglich war.

9. Schlussbetrachtung: Osmotischer Druck und Zellendruck.

Unsere Betrachtungen zeigen, dass wir es in der Theorie der Lösungen und speziell der Theorie osmotischer Zellen mit zwei Druckgrössen zu tun haben, die bisher beide als osmotischer Druck bezeichnet

worden sind, die jedoch streng auseinandergehalten werden müssen, um Verwirrungen zu verhindern. Die eine Druckgrösse ist die Kraft pro Flächeneinheit, die zur Trennung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel erforderlich ist; das ist der osmotische Druck von van 't Hoff, der den Gasgesetzen gehorcht. Die andere Druckgrösse ist diejenige, welche wir an beliebigen osmotischen Zellen praktisch beobachten. Zum Unterschied vom osmotischen Druck könnte man ihn als Zellendruck bezeichnen, um die Bezeichnung „osmotischer Druck" nur für den Begriff zu behalten, für welchen van 't Hoff ihn geprägt hat. Nach van 't Hoff würde der Zellendruck nur dann gleich dem osmotischen Druck sein, wenn die Membran wirklich halbdurchlässig ist, und nach unserer Theorie ist das der Fall, wenn der Durchlässigkeitskoeffizient gleich 1 ist.

Unsere Theorie oder, soweit sie noch nicht fertig ist, unser Problem ist, wie die Theorie von van 't Hoff, von bestimmten Vorstellungen über die Ursachen der Osmose oder ihren Mechanismus unabhängig. Wir können aber hoffen, dass eine genauere Ausarbeitung der Theorie an der Hand von Versuchen zu genauern Formeln führen wird, welche zu bestimmten Vorstellungen zwingen.

10. Zusammenfassung.

1. Die direkten Messungen des osmotischen Druckes führen zu Resultaten, die nach Ansicht einiger Forscher mit der Theorie von van 't Hoff und insbesondere mit den auf Lösungen ausgedehnten Gasgesetzen unverträglich sind.

2. Es wird eine Theorie der Osmose für Zellen mit durchlässigen Membranen entwickelt. Die Geschwindigkeit, mit der der Druck steigt, ergibt sich zu:

$$\frac{dp}{dt} = \sigma(P - p_t) - \sigma'.P,$$

und für das dynamische Gleichgewicht erhält man die Gleichung:

$$p_m = P\frac{\sigma - \sigma'}{\sigma}.$$

P ist die treibende Kraft der Osmose, und der dabeistehende „Durchlässigkeitskoeffizient" ist das Mass für die Halbdurchlässigkeit der Membran.

3. Die van 't Hoffsche Theorie fordert, dass nicht p_m, sondern:

$$P = \frac{RT}{V}$$

ist. Nur wenn der Durchlässigkeitskoeffizient gleich 1 ist, wird $p_m = P$. Der scheinbare Widerspruch zwischen der van 't Hoffschen Theorie und den gefundenen Grössen wird dadurch beseitigt, denn der Durchlässigkeitskoeffizient schwankt zwischen 0·3 und 0·7 bei Membranen, die bisher praktisch für halbdurchlässig gehalten wurden. Eine genauere Bestimmung des Durchlässigkeitkoeffizienten könnte auch hier zu einer quantitativen Bestätigung der van 't Hoffschen Theorie führen.

4. Es ergibt sich die Aussicht, den osmotischen Druck auch bei Anwendung durchlässiger Membranen bestimmen zu können, entweder durch Messung von p_m oder von $\frac{dp}{dt}$, und dabei einen tiefern Einblick in das Wesen der Osmose zu gewinnen, als es durch halbdurchlässige Membranen möglich war.

5. Die vorliegende Mitteilung hat hauptsächlich den Zweck einer qualitativen Untersuchung. Die Theorie soll quantitativ ausgearbeitet werden, wenn ein genügendes Versuchsmaterial geschaffen ist.

Riga, Anorganisches Laboratorium des Polytechnikums.
Dezember 1910.

Beiträge zur Kenntnis der Natur der Metallnebel in Schmelzflüssen.

Von

R. Lorenz, G. v. Hevesy und E. Wolff.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 1. 11.)

Einleitung.

Bei der Untersuchung der Vorgänge der Schmelzflusselektrolyse fand Richard Lorenz[1]) dass gewisse Schwermetalle wie Blei, Kadmium, Zinn, Zink usw. bei ihrer Abscheidung statt regulinisch zu Boden zu sinken, zum Teil in Gestalt von gefärbten Wolken in den Elektrolyten diffundieren oder in Gestalt von feinen Tröpfchen (Zink) darin schwebend bleiben. Diese Wolken gelangen bei der Elektrolyse durch die geschmolzenen Halogenide hindurch zur Anode und werden dort von den anodischen Produkten wieder aufgezehrt. Die Erscheinung erwies sich vom elektrischen Felde insofern als unabhängig, als sie beim Zusammenschmelzen der Metalle mit den Salzen ebenfalls auftritt. Erhitzt man z. B. Blei unter geschmolzenem Chlorblei auf 600° — also nahezu 1000° unterhalb des Bleisiedepunkts[2]) —, so stösst es ziemlich plötzlich rötlichbraun gefärbte Wolken aus, welche die ursprüngliche hellgelbe Schmelze rotbraun, später dunkelbraun bis schwarz färben. Erniedrigt man die Temperatur, so sinkt vor dem Erstarren der Schmelze ein feiner schwarzer Nebel — der wie ein feinverteiltes Metall aussieht — zu Boden, und die Schmelze nimmt eine schwach rötlichgelbe Färbung an. Lorenz bezeichnete dieses Phänomen als „Metallnebel". Noch schneller und reichlicher treten die Metallnebel beim Erhitzen von Kadmium mit Chlorkadmium auf, hier erkennt man in der erstarrten Schmelze metallische Einschlüsse, wogegen die flüssige Schmelze homogen erscheint. Um den Zustand, in welchem sich das aufgelöste Metall befindet, zu erkennen und einige Einflüsse auf die Bildung der Metallnebel festzustellen, untersuchten Lorenz und Frey[3]) die Beeinflussung der Nebel-

[1]) Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. II. Halle 1906.

[2]) Es liegt dieser nach Greenwood [Proc. Roy. Soc. **82**, 408 (1909)] bei 1525°.

[3]) Z. f. Elektroch. **13**, 582 (1907).

bildung durch Alkalisalzzusatz zum Schwermetallhalogen, Lorenz und Kaufler und Liebmann[1]) den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung des Systems Metall—Salz und der Nebelbildung, nachdem der Zusammenhang zwischen Nebelbildung und Stromausbeute bereits von Lorenz und Helfenstein[2]) ermittelt und gezeigt wurde, dass eine Zurückdrängung der Metallnebelbildung durch Einkapselung der Kathode eine ausschlaggebende Verbesserung der Stromausbeute hervorruft.

A. H. W. Aten[3]) sucht neuerdings aus der Elektrizitätsleitung des Systems Wismut—Wismutchlorid, bzw. Kadmium — Kadmiumchlorid auf die Beschaffenheit dieser Systeme zu schliessen. Auch die Untersuchung von G. v. Hevesy[4]) sei hier erwähnt, die sich mit dem Verhalten der Alkalimetalle gegen geschmolzene Ätzalkalien beschäftigt. Die folgende Arbeit ist ein weiterer Beitrag zur Kenntnis der Metallnebel.

Die Darstellung der Metallnebel.

Nebelhaltige Schmelzen werden am einfachsten durch Zusammenschmelzen des Metalles mit seinem Chlorid dargestellt. Erhöhung der Temperatur begünstigt die Nebelbildung. In vielen Fällen, wie beim Blei (siehe weiter unten), beim Kadmium[5]) nimmt die Löslichkeit des Metalles mit steigender Temperatur zu, und wenn auch eine Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur stattfindet wie beim Wismut[6]), nimmt die Lösungsgeschwindigknit, der eigentlich massgebende Faktor, in allen Fällen mit steigender Temperatur zu. Eine andere Methode besteht in dem Zusatz von etwas Cyankalium zum geschmolzenen Schwermetallhalogen. Durch einen hierbei stattfindenden Reduktionsprozess, dessen chemische Natur noch nicht ganz sichergestellt ist, wird ein in seinen Eigenschaften den Metallnebeln anscheinend vollkommen gleiches Gebilde erzeugt.

Die Titration der Metallnebel direkt im Schmelzflusse.

Es wurde eine titrimetrische Methode ausgearbeitet, welche gestattet, „Blei"-Konzentrationen im geschmolzenen Bleichlorid bis zu $^1/_{1000}\,^0/_0$ herab bequem und sicher feststellen zu können. Sie beruht einerseits auf dem

---

[1]) Lorenz und Kaufler, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3727 (1908); Liebmann, Diss. Zürich, 1908.

[2]) Z. f. anorg. Chemie **23**, 255 (1900).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 641 (1909); **73**, 575, 624 (1910).

[4]) Z. f. Elektroch. **15**, 529 (1909).

[5]) A. H. W. Aten, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 594 (1910).

[6]) Eggink, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 449 (1908).

scharfen Farbenumschlag von Hellgelb in Rotbraun, der im geschmolzenen Bleichlorid beim Zusatz der geringsten Bleispuren stattfindet, sowie anderseits auf der Fähigkeit von Bleisuperoxyd das aufgelöste Blei momentan und quantitativ zu oxydieren. Wir haben hierbei angenommen, dass die Reaktion nach der Gleichung:

$$PbO_2 + Pb = 2PbO$$

erfolgt. Das Bleioxyd, welches im geschmolzenen Chlorid gelöst bleibt, ist in geringen Konzentrationen kolorimetrisch unwirksam. Man verwendet das zum Titrieren bestimmte Bleisuperoxyd in Gestalt einer Mischung von 1 : 100 oder 1 : 1000 mit gepulvertem Bleichlorid, nach Gewichtsteilen. Durch Zurückwägung der bis zur Entfärbung verwendeten $PbO_2 — PbCl_2$-Mischung berechnet sich die verwendete Bleisuperoxydmenge und daraus und dem bekannten Gewichte der mit Blei gesättigten Schmelze der Bleigehalt der letztern unter Zugrundelegung obiger Formel. Die Ausführung eines Versuchs und die Versuchsanordnung war folgende: Als Heizvorrichtung diente ein elektrisch geheizter[1]) Kreuzofen, alle vier Schenkel des in der Fig. 1 abgebildeten Kreuzes waren mit Nickeldraht gewickelt, einzeln heizbar und regulierbar, die Konstanz des Temperaturfeldes betrug 2 bis 5°. Die Temperatur wurde mit einem Silber—Nickelthermoelement gemessen.

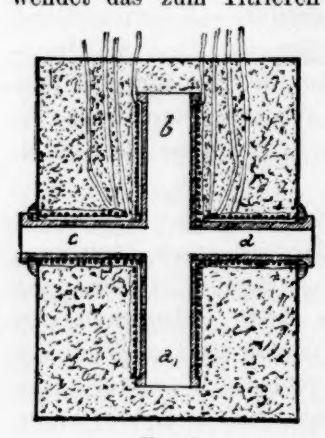


Fig. 1.

In den Schenkel ba_1 brachte man einen Zylinder aus schwerschmelzbarem Glase von 4·5 cm Durchmesser, der ca. 500 g Bleichlorid enthielt, ein mit Asbest gepolsterter Messingring sorgte für eine stabile Stellung des Glaszylinders. Durch den durch ein Glimmerfenster geschlossenen Schenkel *c* fielen die Strahlen eines Auerbrenners durch die Schmelze, durch den Schenkel *d* wurde beobachtet.

Um die Schmelze mit Blei bei der betreffenden Temperatur zu sättigen, wurde in den die erstere enthaltenden Reagenszylinder eine mit Blei gefüllte Schale, die an einem angeschmolzenen Stab aus schwerschmelzbarem Glase hing, getaucht. Nach mehrstündigem Rühren, das ein Elektromotor besorgte, entfernte man die mit Blei gefüllte Schale und titrierte nach der geschilderten Methode mit dem Bleisuperoxyd-

[1]) Näheres bei R. Lorenz und G. v. Hevesy, Z. f. Elektroch. **16**, 185 (1910).

pulvergemisch, nachdem man sich durch Kontrollversuche überzeugt hatte, dass die Schmelze gesättigt war.

Da die Bleinebel auch vom Luftsauerstoff oxydiert werden, musste in einer indifferenten (Stickstoff-)Atmosphäre titriert werden. Der Stickstoff wurde zuerst durch zwei Waschflaschen mit stark alkalischer Natriumhyposulfitlösung, dann durch glühende Kupferspiralen und nach erfolgter Probe auf Sauerstoffreiheit durch eine Indigweissküpe über Schwefelsäure und Ätzkali geleitet, um dann erst an die Oberfläche der Schmelze zu gelangen. Um beim Titrieren die Luft vollständig auszuschliessen, wurde der im folgenden beschriebene Apparat benutzt (Fig. 2). Man kittete eine Glaskappe mit Asbest und Wasserglas auf den Messinghalter, auf beiden Seiten der Glaskappe befanden sich zwei Glasansätze, durch den einen war ein schwer schmelzbares Rohr bis an die Oberfläche der Schmelze zur Einleitung des Stickstoffs geführt, durch den andern ein vorn zu einer Spitze ausgezogenes Wägeröhrchen, das die Titriermischung enthielt. Oben konnte durch einen Kork ein Löffel aus schwer schmelzbarem Glase und darin das Blei eingeführt werden, welcher, nachdem die Schmelze mit Blei gesättigt war, herausgezogen, jedoch im obern Raume belassen wurde. Durch leichtes Klopfen des Wägeröhrchens brachte man Substanz in die Schmelze und rührte mit dem gleichfalls durch den Stopfen gehenden Glasrührer. Da das Thermoelement nicht in der Schmelze untergebracht werden konnte, wurde es an der Seitenöffnung des Ofens bis nahe an das Schmelzrohr durchgeführt. Der soeben beschriebene Apparat ist in Fig. 2 abgebildet. Die damit von E. Wolff ermittelten Resultate

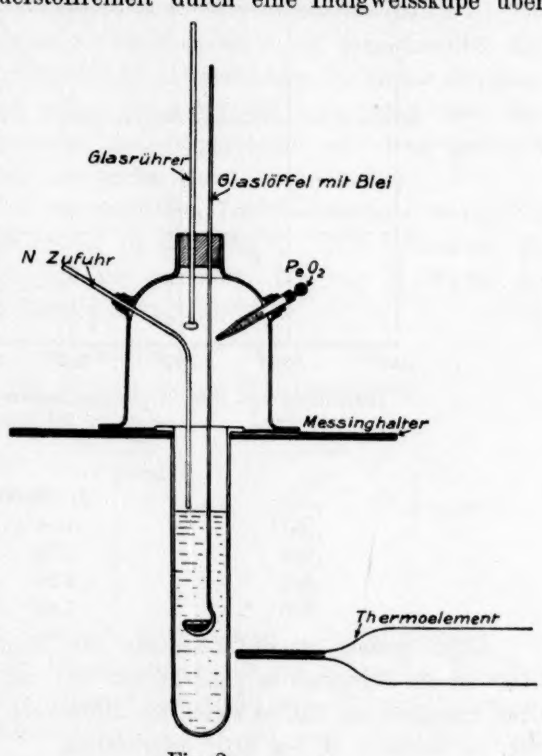
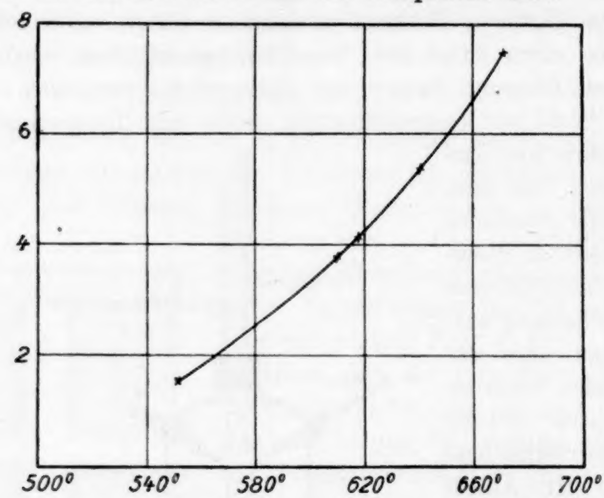


Fig. 2.

sind in Tabelle 1 niedergelegt. Fig. 3 enthält die „Löslichkeitskurve“ von Blei in geschmolzenem Bleichlorid. Wie ersichtlich, findet eine starke Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur statt.



Löslichkeit von Blei in geschmolzenem Bleichlorid.

Fig. 3.

Tabelle 1.

T	$L\,.\,10000$
550°	1·54 %
610	3·74
615	4·10
670	7·46

L = Löslichkeit von Pb in $PbCl_2$ in %

Noch grösser ist die Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit; bei 700° ist die Schmelze in ganz kurzer Zeit mit Blei gesättigt. Jede der oben angegebenen Zahlen stellt den Mittelwert von fünf Bestimmungen dar, so waren z. B. bei 610° erforderlich

0·2179 g
0·1990 g
0·2123 g
0·2215 g
0·2290 g

} Mittel: 0·2159 g

von einer PbO_2—$PbCl_2$-Mischung — die in 100 Gewichtsteilen Bleichlorid 1 Gewichtsteil Bleisuperoxyd enthielt — um 500 g mit Blei gesättigtes Chlorblei zu titrieren. Wie aus den Zahlen hervorgeht, ist die absolute Löslichkeit eine ausserordentlich geringe. Es genügen also minimale Spuren von Materie, um die Erscheinung der Metallnebel hervorzubringen.

Die Zurückdrängung der Metallnebel.

Die Zurückdrängung der Nebelbildung durch Zusatz von Alkalichloriden ist von Lorenz und Appelberg[1]) beobachtet und von Lorenz und Frey[2]) untersucht. Die letztern untersuchten die Abhängigkeit der Stromausbeute bei der Elektrolyse von Chlor-, Brom-, bzw. Jodblei, bzw. Chlor-, Brom-, bzw. Jodkadmium von der Konzentration des vorhandenen entsprechenden Kalium-, Natrium-, bzw. Baryumhalogens. Beim System $PbCl_2—KCl$ fanden sie, dass die Stromausbeute mit zunehmendem Kaliumchloridgehalt der Schmelze bis 35 Atomprozenten fast linear abnimmt, hier ein hohes Vielfaches seines Anfangswertes annehmend, und dass der Nebelgehalt der Schmelze dementsprechend auf einen geringen Bruchteil seiner Anfangskonzentration sinkt.

Auch nach der oben beschriebenen Titrationsmethode wurde die Abhängigkeit der Bleilöslichkeit in den $PbCl_2—KCl$-Gemischen als Funktion des Kaliumchloridgehalts ermittelt. Die von E. Wolff erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2.

Löslichkeit von Blei in $PbCl_2—KCl$-Gemischen.

Zusammensetzung der Schmelze Mol. $PbCl_2$	Mol. KCl	Löslichkeit $L \cdot 10000$	
10	0	3·74 %	
9	1	2·27	$T = 610°$
8	2	1·51	
7	3	0·64	
6	4	0·06	

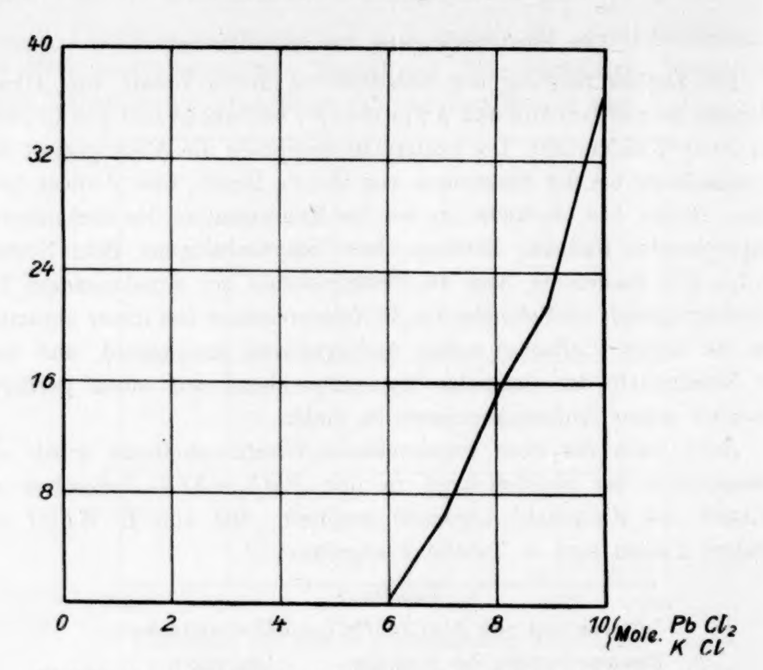
Fig. 4 enthält die hiernach gezeichneten „Bleilöslichkeiten“ im Chlorblei als Funktion des Chlorkaliumgehalts der Schmelze. Die Bleilöslichkeit wird bei einem Kaliumchloridgehalt von 30 bis 40% ausserordentlich gering in Übereinstimmung mit den oben erwähnten ältern Untersuchungen, deren Ergebnis in Fig. 5 abgebildet ist.

Bemerkungen über die Natur der Metallnebel.

Aus den vorstehend mitgeteilten Bestimmungen lassen sich einige Gesichtspunkte zur Erkenntnis der Natur des Phänomens der Metallnebelbildung gewinnen. Die Tatsache der Zurückdrängung der Nebel und die Entneblung durch Alkalichloride drängt zu dem Schlusse, dass bei der Bildung der Nebel gewisse chemische Affinitätskräfte sich betätigen könnten. Im folgenden soll geprüft werden, wie weit sich diese

[1]) Elektrolyse geschmolzener Salze. Bd. II.

[2]) Loc. cit.



Löslichkeit von Blei in Gemischen von Bleichlorid und Kaliumchlorid.

Fig. 4.

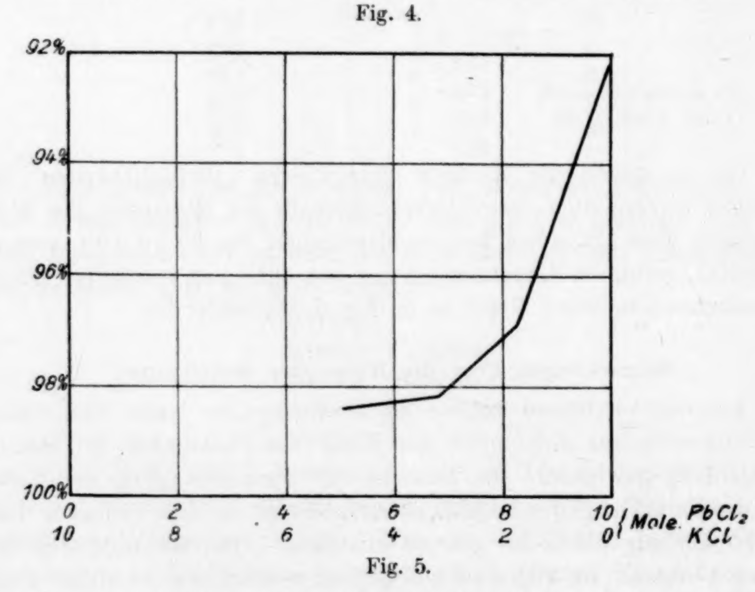


Fig. 5.

Anschauung mit den Tatsachen vereinbaren lässt. Entfernt man nämlich aus der Bleichloridschmelze die Bleikationen dadurch, dass man sie

in komplexe Anionen überführt, so wird im gleichen Masse die Nebelbildung zurückgedrängt; Lorenz und Ruckstuhl[1]) fanden bei ihren „Überführungs"versuchen bei der Elektrolyse an Mischungen von Bleichlorid mit dem Kaliumchlorid, dass, je mehr KCl dem $PbCl_2$ zugesetzt wird, desto grösser das Verhältnis des Bleiverlustes an der Kathode zu dem ausgeschiedenen Blei wird, sie folgerten daraus, dass die Komplexbildung für Blei in der Richtung zum reinen Kaliumchlorid zunimmt. Ist nun die Entstehung von Bleinebeln an das Vorhandensein von Bleikationen gebunden, so sollte diese Nebelbildung bei der Umwandlung dieser Bleikationen in komplexe Anionen, also durch Kaliumchloridzusatz zum Bleichlorid, vermindert werden, bzw. die bereits vorhandenen Bleinebel müssen ausgefällt werden. Das Experiment bestätigt diese Forderung; mit steigendem Kaliumchloridgehalt der Schmelze nimmt die Nebelbildung ab. Es war von Interesse, zu ermitteln, bei welchem Kaliumchloridgehalt der Schmelze die Nebelbildung vollständig aufhört, daraus jene Zusammensetzung der Schmelze zu berechnen, bei welcher das gesamte Blei als komplexes Anion vorliegt, und den so erhaltenen Wert auf anderm Wege, wie sie etwa die thermisch-analytische Untersuchung des Zweistoffsystems $PbCl_2—KCl$ liefert, zu vergleichen.

Aus den Zahlen unserer Tabelle 2 (S. 737) geht hervor, dass eine praktisch vollständige Entneblung bei der Zusammensetzung der Schmelze von zwei Molen Bleichlorid auf ein Mol Kaliumchlorid eintritt. Lorenz und Ruckstuhl[2]) ermittelten aber auf derselben Stelle auf thermisch-analytischem Wege eine Verbindung zwischen Bleichlorid und Kaliumchlorid von der Zusammensetzung $2PbCl_2 . KCl$, bzw. $K[Pb_2Cl_5]$. Es sind an dieser Stelle praktisch keine Bleikationen mehr vorhanden, und damit fehlt auch die notwendige Bedingung des Auftretens von Metallnebeln. Es scheinen demnach dieselben Nebenvalenzen, welche zur Bildung des komplexen Salzes mit Kaliumchlorid aufgebraucht werden, bei der Bildung des Metallnebels sich zu betätigen. Es liegt nahe, die Nebel als eine Anlagerung von Blei (Molekülen oder Molekülkomplexen) an freies Bleichlorid zu betrachten.

Ein ähnlicher Fall wurde von A. Werner[3]) bei wässerigen Merkurosalzlösungen aufgefunden, welche durch Zusatz von Pyridin, Phenol oder Anilin in Merkurisalz und Quecksilber zerfallen nach der Formel:

$$HgCl_2 + 2\,\text{Pyridin} = HgCl_2\,\text{Pyridin}_2 + Hg\,.$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 52, 46 (1907).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 51, 75 (1906).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 5 (1897).

A. Werner fasst aus diesem Grunde die Merkuroverbindungen als Anlagerungen von Quecksilber an das Merkurisalz auf, entsprechend dem Schema:

$$Hg\,.\,Hg<^{Cl}_{Cl} + 2\,\text{Pyridin} = {}^{Py}_{Py}>HgCl_2 + Hg.$$

Dass diese Zerlegung eine begrenzte ist, und wenn das Lösungsmittel genug Merkurijodid enthält, sich Hg_2J_2 unzersetzt auflöst — ebenso wie bei grosser Bleichlorid-, bzw. kleiner Kaliumchloridkonzentration die Bleianlagerungen an Chlorblei die „Plumbosalze" als solche löslich sind —, hat François[1]) gezeigt.

In ähnlicher Weise werden die Bleinebel als Substanzen von der Form $Pb\,.\,PbCl_2$, bzw. $(Pb)_n\,.\,PbCl_2$ aufzufassen sein.

Eine weitere Stütze findet diese Auffassung durch die Analogie der Bleilösungen in Bleichlorid mit denen von Jod in Jodkalium. Man beobachtet nämlich beim Einschmelzen von Jodkalium eine dunkelbraune Färbung der Schmelze, die einer mit Blei gefärbten Bleichloridschmelze täuschend ähnlich sieht. Diese Färbung[2]) rührt von einer Spur Jod her, das durch Dissociation entstanden ist. Dieser Jodnebel kann ganz analog den Metallnebeln durch Zusatz von Spuren von elementarem Jod zur Schmelze erzeugt werden. Er wird umgekehrt wie der Metallnebel durch Spuren von Cyankalium entfernt. Diese Polarität im Verhalten gegen Reduktions-, bzw. Oxydationsmittel wird am zweckmässigsten dadurch erklärt, dass im erstern Falle ein komplexes Anion, im letztern ein komplexes Kation vorliegt.

Wegen der weitgehenden Analogie, die geschmolzene Salze[3]) mit wässerigen Lösungen zeigen, darf angenommen werden, dass in der braunen Jodjodkaliumschmelze das Jod in einer ähnlichen Form vorhanden ist wie in den wässerigen Jodkaliumlösungen. Von den wässerigen Jodjodkaliumlösungen wie von allen Jodlösungen[4]) ist jedoch festgestellt, dass sie aus Gebilden von der Form:

$$LmJ_2 \rightleftarrows Lm + J_2$$

bestehen, also dass sie mehr oder minder in elementares Jod und Lösungsmittel dissociieren. Die Analogie führt uns im Falle der Bleinebel zur Annahme des Gleichgewichts:

$$Pb\,.\,PbCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + Pb,$$

bzw.

$$(Pb)_n PbCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + (Pb)_n.$$

---

[1]) Compt. rend. **121**, 253.

[2]) Siehe Hevesy und Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 449 (1910).

[3]) Vgl. Lorenz, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 239 (1909).

[4]) Vgl. insbesondere die Untersuchung von P. Waentig, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 514 (1909).

Die Homogenität der flüssigen und die metallischen Einschlüsse der erstarrten bleihaltigen Chlorbleischmelze finden ihre Erklärung in der grossen Temperaturabhängigkeit der obigen Dissociation. Anscheinend ist die Zunahme der Dissociation mit sinkender Temperatur eine so grosse, dass sie einer „Zersetzung beim Erstarren" gleichkommt. Bei der thermisch-analytischen Untersuchung des Systems $Cd-CdCl_2$ konnte A. H. W. Aten[1]) zeigen, dass sich kein $CdCl$ als stabile Phase abscheidet, dass jedoch das $CdCl$ sehr wahrscheinlich im geschmolzenen Zustande vorhanden ist.

Ein Fall, wo die Dissociation der Additionsverbindung mit steigender Temperatur zunimmt, liegt im System Silber—Fluorsilber vor. Die zuerst von Guntz[2]) dargestellte Verbindung Ag_2F zerfällt, wie es Wöhler und Rodewald[3]) gezeigt haben, oberhalb 90° in Fluorsilber und Silber.

Auch die Analogie des Systems $Pb-PbCl_2$ mit dem aus Jod und Jodkalium bestehenden führt zu demselben Schlusse wie das Phänomen der Entneblung durch Salzzusätze, dass die Metallnebel Additionsprodukte des Metalls an sein geschmolzenes Salz sind, die mehr oder minder in Metall und Salz zerfallen.

Die hier entwickelte Anschauung findet eine weitere wesentliche Bestätigung durch die interessanten, schon erwähnten Untersuchungen von A. H. W. Aten[4]) über die Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen, welche erschienen sind, während unsere Untersuchung im Gange war. Theoretische Überlegungen über die Elektrizitätsleitung im System Kadmium—Chlorkadmium führten Aten zu dem Ergebnis, dass, wenn die Mischung kein metallisches Leitvermögen besitzt, und keine Komplexbildung stattfindet, mehr Metall in Lösung geht, bzw. sich niederschlägt, als dem Gesetz von Faraday entspricht. Diese Abweichung wird vergrössert, wenn Komplexbildung von negativen Teilchen, Anionen oder Elektronen, mit $CdCl_2$-Molekülen stattfindet. Die Abweichung wird dagegen kleiner, kann Null sein oder das umgekehrte Zeichen besitzen, wenn die Mischung eine gewisse metallische Leitfähigkeit besitzt, oder wenn Komplexbildung von Kationen mit Molekülen stattfindet.

Die Versuche von Aten ergaben, dass die Stromausbeute nur 83% des theoretischen Wertes beträgt, und damit, dass dem Gemische von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 594 (1910).
[2]) Compt. rend. **110**, 1337 (1890).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **61**, 65 (1909).
[4]) Loc. cit. und Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 641 (1909); **73**, 624 (1910).

Kadmium und Kadmiumchlorid eine gewisse metallische Leitfähigkeit zukommt, oder dass eine Komplexbildung von elementaren Kadmiumionen mit Molekülen Kadmiumchlorid stattfindet, oder dass beides der Fall ist. Die Werte der metallischen Leitfähigkeit, die man ohne Annahme der Komplexbildung berechnet, sind unwahrscheinlich, woraus Aten die Folgerung zieht, dass eine gewisse Komplexbildung stattfindet. Aten kommt demnach zu einem ähnlichen Resultate wie die vorliegende Arbeit.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage der Aufklärung der Natur der Lorenzschen Metallnebel.

Es wird eine neue Methode beschrieben, ganz geringe Löslichkeiten von Metallen in Schmelzflüssen durch Titration im Schmelzfluss zu ermitteln.

Die Löslichkeit von Blei in geschmolzenem Bleichlorid, sowie in Gemischen von Bleichlorid und Kaliumchlorid wurde als Funktion der Temperatur und der Konzentration der die Löslichkeit erniedrigenden Komponente ermittelt. Es ergab sich, dass ausserordentlich geringe Metallmengen bereits lebhafte Färbung der Schmelzflüsse hervorrufen. Die Löslichkeit von Pb in $PbCl_2$ beträgt bei 550° $\mathbf{1{\cdot}54 . 10^{-4}}$ Gew.-%. Eine Menge von 0·001 mg konnte noch erkannt werden.

Die Löslichkeit des Bleis im Chlorblei — die Bleinebelbildung — sinkt auf einen sehr kleinen Wert, wenn die Zusammensetzung der Schmelze der Verbindung $2PbCl_2 . KCl$ entspricht.

Daraus wie aus der Analogie des Systems $Pb, PbCl_2—KCl$ mit dem aus $Hg, HgCl_2$—Pyridin bestehenden, bzw. des Systems Blei, Chlorblei mit dem aus Jod und Jodkalium bestehenden wurde der Schluss gezogen, dass im System Blei, Chlorblei Gleichgewichte von der Form:

$$Pb . PbCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + Pb$$

bzw.

$$(Pb)_n . PbCl_2 \rightleftarrows PbCl_2 + (Pb)_n$$

vorhanden sind.

Es werden die Arbeiten von A. H. W. Aten über die Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen besprochen, welche zu einem ähnlichen Ergebnis führen.

Zürich, Laborat. f. Elektroch. u. physik. Chemie des eidgen. Polytechnikums 1909—1910.

Photochemische Studien.

I. Oxydation des Jodoforms durch Sauerstoff.
(Dritte Mitteilung.)

Von

Joh. Plotnikow.

(Eingegangen am 28. 2. 11.)

Inhalt:

1. Einleitung.

In den frühern Mitteilungen[1]) wurde mitunter gefunden, dass das Lösungsmittel einen enormen Einfluss nicht nur auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, sondern auch auf den Mechanismus dieser Reaktion der Oxydation des Jodoforms ausübt. Es lag demnach nahe, zu erwarten, dass diese Reaktion auch gegen die Einwirkung der Katalysatoren sich als sehr empfindlich erweisen wird. Den Einfluss der Katalysatoren zu studieren, hatte noch den Zweck — zu prüfen, ob die Katalysatoren, die auf die Oxydation des Jodwasserstoffs einwirken, diese Reaktion auf ähnliche Weise beeinflussen werden. Damit konnte man der Frage über die Ähnlichkeit der Mechanismen der beiden Reaktionen näher treten.

Zu diesem Zwecke wurden die verschiedenartigsten Substanzen verwendet. Da es sich in erster Linie um das Herausfinden charakteristischer Katalysatoren handelte, so besitzen die Versuche mehr oder weniger qualitativen Charakter. Als Lösungsmittel wurde Benzol gewählt, das, wie bekannt, die Nachwirkungserscheinung ergibt. Somit konnte man gleichzeitig den Einfluss der Katalysatoren auf beide Reaktionen — die reine Lichtreaktion und die Nachwirkung studieren.

Die Bezeichnung der Buchstaben bleibt die frühere. Nur statt $(J).10^5$ und $K.10^5$ ist hier $(J).10^6$ und $K.10^6$ genommen. In den beiden ersten Mitteilungen lies auch $(J).10^6$ und $K.10^6$ statt $(J).10^5$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 337 u. 385 (1910).

und $K.10^5$. Ebenso statt 425, 433, 438, 440 $\mu\mu$ lies 390, 405, 410, 415 $\mu\mu$ (bei Chininsulfatabsorption Seite 345).

2. Einfluss der Katalysatoren.

Bei allen Versuchen waren: $T = 19^{\circ}$. Lampe 9; $i = 3{\cdot}0$ Amp. Blaue Strahlen $\lambda = 436$.

Lösungsmittel Benzol.

Tabelle 1.

Reines Benzol.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
1	—	—
15	620·1	41
30	1295·8	43
45	1979·5	44
60	2599·6	43
	Mittel	43

Nachwirkung in
$30' - 182{\cdot}9\,(J).10^6$
$K_n.10^6 = 6{\cdot}1$.

Tabelle 2.

Ameisensaures Natrium (gesättigt).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	—	—
15	604·2	40
30	1287·9	43
46	2035·2	44
60	2623·5	44
	Mittel	43

Nachwirkung in
$30' = 190{\cdot}8\,(J).10^6$
$K_n.10^6 = 6{\cdot}4$.

Tabelle 3.

Kupferacetat (gesättigt).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	620·1	41
30	1295·8	43
45	1979·5	44
	Mittel	43

Nachwirkung in
$30' = 151{\cdot}1(J).10^6$
$K_n.10^6 = 5{\cdot}0$.

Tabelle 4.

KNO_3 (gesättigt).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	628·1	42
31	1272·0	41
45	1828·0	41
	Mittel	41

Nachwirkung in
$30' = 190{\cdot}8(J).10^6$
$K_n.10^6 = 6{\cdot}4$.

Tabelle 5.

Cyanin. 0·00025 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
20	763·2	38
35	1526·4.	44
45	2003·4	44
	Mittel	42

Cyanin ist in Benzol sehr wenig löslich. Um es zu lösen, braucht man es nur mit einem Tropfen Alkohol zu benetzen und sofort darauf Benzol zu giessen. Auf dieselbe Weise kann man Cyanin auch in Wasser lösen [1]).

Nachwirkung in
$30' = 174{\cdot}9(J).10^6$
$K_n.10^6 = 5{\cdot}8$.

Tabelle 6.

Anethol. 0·25 ccm pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	428·0	28
30	810·2	27
40	1081·2	27
50	1351·5	27
	Mittel	27

Nachwirkung 0.

[1]) Vgl. Ch. Winter, Zeitschr. f. wiss. Ph. 9, Heft 7 (1911).

Tabelle 7.

Zimtsäure. 0·025 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	620·1	41
30	1240·2	41
45	1828·5	41

Nachwirkung in
$30' = 190{\cdot}8 (J).10^6$
$K_n.10^6 = 6{\cdot}4$.

Tabelle 8.

Kristallrot. 0·0025 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
20	699·6	35
35	1574·1	45
50	2241·9	45
	Mittel	42

Nachwirkung in
$33' = 79{\cdot}5 (J).10^6$
$K_n.10^6 = 2{\cdot}4$.

Tabelle 9.

$K_2Cr_2O_7$ (gesättigt).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	570·3	38
25	954·0	38
40	1510·5	38
60	2280·2	38
	Mittel	38

Nachwirkung in
$30' = 174{\cdot}9 (J).10^6$
$K_n.10^6 = 5{\cdot}8$.

Tabelle 10.

Nitrobenzol. 0·1 ccm pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	618·3	41
30	1295·8	43
45	1987·5	44
	Mittel	43

Nachwirkung in
$45' = 333{\cdot}9 (J).10{\cdot}6$
$K_n.10^6 = 7{\cdot}4$.

Tabelle 11.

Buttersaures Natrium (gesättigt).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	572·4	38
30	1140·0	38
45	1733·1	38
	Mittel	38

Nachwirkung in $32' = 206{\cdot}7 (J).10^6$
$K_n.10^6 = 6{\cdot}5$.

Tabelle 12.

Triphenylmethan.

0·0025 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	646·0	43
25	1033·5	41
45	1939·8	43
	Mittel	42

Nachwirkung in $30' = 286{\cdot}2 (J).10^6$
$K_n.10^6 = 9{\cdot}5$.

Tabelle 13.

Amidoazobenzol.

0·0005 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	603·0	40
27	1033·5	38
40	1580·0	39
58	2337·3	40
	Mittel	39

Nachwirkung in $30' = 174{\cdot}9 (J).10^6$
$K_n.10^6 = 5{\cdot}8$.

Tabelle 14.

Chloroform. 5 ccm pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	683·7	46
30	1415·1	47
45	2035·2	45
60	2687·1	45
	Mittel	46

Nachwirkung in $30' = 238{\cdot}5 (J).10^6$
$K_n.10^6 = 7{\cdot}9$.

Tabelle 15.

Anilin. 5 ccm pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
56	246·2	4·4
120	556·5	4·6
240	1113·0	4·6
	Mittel	4·5

Nachwirkung = 0.

Tabelle 16.

Anilin. 1·25 ccm pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
65	448	6·9
105	1168	11·1
120	1328	11·0

Nachwirkung = 0.

Tabelle 17.

Anilin. 0·25 ccm pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
35	416	12
60	1024	17
80	1440	18

Nachwirkung = 0.

Tabelle 18.

$NaNO_2$ (1/2 Stunde mit Benzol geschüttelt).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	604·2	40
30	1303·8	44
45	1987·5	44
60	2607·6	44
	Mittel	44

Nachwirkung = 0.

Tabelle 19.

$NaNO_2$ (2 Tage geschüttelt).

t'	$(J).10{\cdot}6$	$K.10^6$
0	0	—
15	612·4	41
30	1335·6	44
45	2019·3	45
60	2671·2	44
	Mittel	44

Nachwirkung = 0.

Tabelle 20.

NO_2-Gas in Benzol gelöst 0·0000066-norm. ($66{\cdot}10^{-7}$).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	620·1	41
30	1256·1	42
45	1828·5	41
	Mittel	41

Nachwirkung in
$30' = 206{\cdot}7\ (J).10^6$
$K_n.10^6 = 6{\cdot}9$.

Tabelle 21.

NO_2 = 0·000066-norm. ($66{\cdot}10^{-6}$).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
20	445·2	22
40	1192·5	30
60	1860·3	31

Nachwirkung = 0.

Bei noch grössern Konzentrationen von NO_2 erhält man während 3 bis 4 Stunden überhaupt keine Zersetzung.

Das NO_2, in Benzol gelöst, zersetzt sich sehr langsam, wie die folgenden Versuche es zeigen: NO_2 in 0·00265-norm. zersetzt ist nach 2 Stunden bis 0·00250, in 18 Stunden bis 0·00215-norm. Dieser Versuch ist rein qualitativ gemacht. Die Bestimmung der Konzentration geschah durch Titration mit $KMnO_4$.

Tabelle 22.

Nitrosodimethylanilin.

0·000125 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	588·3	39
30	1240·2	41
45	1828·5	41
	Mittel	40

Nachwirkung in

$30' = 210·0\,(J).10^6$

$K_n.10^6 = 7·0.$

Tabelle 23.

Nitrosodimethylanilin.

0·00025 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
20	477·0	24
40	1303·8	33
60	2035·2	34

Nachwirkung in

$30' = 148·0\,(J).10^6$

$K_n.10^6 = 4·9.$

Tabelle 24.

Nitrosodimethylanilin.

0·0005 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
40	79·5	2
60	731·4	12
85	1717·2	20

Nachwirkung in

$35' = 95·4\,(J).10^6$

$K_n.10^6 = 2·7.$

Tabelle 25.

Dimethylnaphteurodin.

0·00125 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	63·6	4
35	938·1	27
50	1701·3	34
65	2416·8	37

Nachwirkung in

$30' = 127·2\,(J).10^6$

$K_n.10^6 = 4·2.$

Tabelle 26.

Dimethylnaphteurodin.

0·0025 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
15	23·8	1·6
30	63·6	2·1
45	143·1	3·2
60	270·30	4·5
75	715·50	9·5
90	1494·60	16·6
100	1892·1	18·9

Nachwirkung in

$30' = 111·3\,(J).10^6$

$K_n.10^6 = 3·7.$

Tabelle 27.

Katalysator	$K.10^6$ Summar.	Geschwindigkeitskonstanten $K_n.10^6$ der Nachwirkung	$K_l.10^6 = K.10^6 - K_n.10^6$ der Lichtreaktion
Ohne Katalysator	43	6·1	36·9
Ameisensaures Natrium	43	6·4	36·6
Kupferazetat	43	5·0	38·0
KNO_3	41	6·4	34·6

Katalysator	$K.10^6$ Summar.	Geschwindigkeitskonstanten $K_n.10^6$ der Nachwirkung	$K_l.10^6 = K.10^6 - K_n.10^6$ der Lichtreaktion
Cyanin	42	5·8	36·2
Zimtsäure	41	6·4	34·6
Kristallrot	42	2·4	39·6
$K_2Cr_2O_7$	38	5·8	32·2
Nitrobenzol	43	7·4	35·6
Buttersaures Natrium	38	6·5	31·5
Triphenylmethan	42	9·5	32·5
Amidoazobenzol	39	5·8	33·1
Chloroform	46	7·9	38·1
Anilin, 5·00 ccm pro 100 ccm	4·5	0	4·5
„ 1·25 „ „ 100 „	keine Konst.	0	—
„ 0·25 „ „ 100 „	„ „	0	—
Anethol	27	0	27
$NaNO_2$	44	0	44
NO_2 66 . 10⁻⁷-norm.	41	6·9	34·1
„ 66 . 10⁻⁶-norm.	keine Konstanz	0	—
Nitrosodimethylanilin 0·000125 g pro 100 ccm	40	7·0	33·0
Nitrosodimethylanilin 0·00025 g pro 100 ccm	keine Konst.	4·9	—
Nitrosodimethylanilin 0·0005 g pro 100 ccm	„ „	2·7	—
Dimethylnaphteurodin 0·0025 g pro 100 ccm	„ „	3·7	—
Dimethylnaphteurodin 0·00125 g pro 100 ccm	„ „	4·2	—

Lösungsmittel Alkohol.

Tabelle 28.

Reiner Alkohol.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
60	636·0	11
120	1351·5	11
180	1987·5	11
240	2703·0	11
	Mittel	11

Nachwirkung = 0.

Tabelle 29.

Kupferacetat (gesättigt).

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
60	636·0	11
120	1272·6	11
180	1987·5	11
240	2544·0	11
	Mittel	11

Nachwirkung = 0.

Tabelle 30.

Dimethylnaphteurodin.

0·00125 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
60	238·5	4·0
120	636·0	5·3
180	1272·6	7·1
240	2067·0	8·6

Nachwirkung = 0.

Tabelle 31.

Dimethylnaphteurodin.

0·0025 g pro 100 ccm Lösung.

t'	$(J).10^6$	$K.10^6$
0	0	—
70	159·0	2·3
120	286·2	2·4
180	477·0	2·6
240	795·0	2·3

Nachwirkung = 0.

3. Allgemeine Betrachtungen.

Entgegen der Erwartung hat sich diese Reaktion gegen verschiedene katalytische Einflüsse in hohem Grade unempfindlich erwiesen. Die ersten zwölf Substanzen (siehe Tabelle 27) unbeachtet ihrer Verschiedenheit betreffs der chemischen Individualität, ergeben keine bemerkenswerten Resultate. Wie die Lichtreaktion, so auch die Nachwirkung werden von diesen Substanzen sehr wenig beeinflusst. Hervorzuheben sind Triphenylmethan und Chloroform, die in geringem Masse die Nachwirkung beeinflussen, indem sie dieselbe beschleunigen; Kristallrot wirkt dagegen auf die Nachwirkung verzögernd. Die charakteristischen Wirkungen ergeben $NaNO_2$ und Anethol. Die beiden Substanzen zerstören vollständig die Nachwirkung; ausserdem wirkt Anethol auf die Lichtreaktion stark verzögernd. Zieht man den Umstand in Betracht, dass $NaNO_2$ in sehr geringen Mengen in Benzol löslich ist, so erscheint dieser Befund sehr bemerkenswert. Es war zu erwarten, dass reines NO_2 diese Reaktion auch beeinflussen wird, und in der Tat: NO_2 wirkt stark verzögernd noch in den Konzentrationen 66.10^{-6}-norm.; bei höhern Konzentrationen hört die Reaktion überhaupt auf. Diese Wirkung des $NaNO_2$ und NO_2 ist entgegengesetzt der Wirkung dieser Stoffe auf die Oxydation des Jodwasserstoffs, wo sie enorm beschleunigend wirken. Kupfersalz wirkt auf dieselbe Reaktion in dem Sinne, dass es die Lichtreaktionsgeschwindigkeit verzögert und die Dunkelreaktion beschleunigt. Bei Jodoform scheint das Kupfersalz fast keinen Einfluss auszuüben; ebenso auch in alkoholischer Lösung (Tabelle 29). Somit scheint, dass der innere Mechanismus der beiden Reaktionen nicht identisch ist. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Verschiedenheit der angewandten Lösungsmittel bei der Untersuchung der beiden Reaktionen (Benzol und Wasser) den Unterschied der Einwirkung in den Katalysatoren bedingt.

Um dies näher zu prüfen, wurden noch ein paar Versuche im Alkohol ausgeführt, und sie ergaben ein ähnliches Bild wie bei Benzol. Somit scheint das Lösungsmittel auf den Charakter der katalytischen Wirkung einen geringen Einfluss auszuüben.

Daraus kann man wohl den Schluss ziehen, dass in dem von Schorl und van der Berg[1]) angegebenen Reaktionsschema:

$$CHJ_3 + O = COJ_2 + HJ; \quad (1)$$

$$COJ_2 = CO + J_2; \quad (2)$$

$$2HJ + O = H_2O + J \quad (3)$$

die dritte Stufenreaktion nicht ausschlaggebend ist. Also bleibt anzunehmen, dass die Hauptreaktion, deren Geschwindigkeit wir messen, die erste ist, wenn überhaupt die Zersetzung des Jodoforms nach diesem Schema verläuft. Es kann aber sein, dass sie nach ganz anderm Schema vor sich geht. Diese Frage ist auf Grund der bisher gewonnenen experimentellen Ergebnisse unmöglich zu entscheiden. Allem Anschein nach ist der Mechanismus sehr kompliziert; viele Faktoren spielen hier eine mehr oder weniger bedeutende Rolle, und vor allem das Lösungsmittel.

Je mehr Boden die Möglichkeit gewinnt, dass der Mechanismus der beiden Reaktionen ein verschiedener ist, um so mehr tritt die Tatsache in den Vordergrund, dass sie ein und denselben Temperaturkoeffizienten besitzen. Er ist somit als eine charakteristische photochemische Grösse, die direkt von der Konfiguration der Elektronen des aktiven Atoms, in diesem Falle des Jods, anzusehen. Es ist zu erwarten, dass andere Reaktionen, die in Lösungen verlaufen und als aktives Atom das Jod haben, denselben Temperaturkoeffizienten ergeben werden. In dem gasförmigen oder festen Zustande wird er sicher einen andern Wert haben, und vermutlich einen kleinern, besonders in festem Zustande. Es ist wahrscheinlich, dass die Elektronenkonfiguration bei andern Atomen derselben Gruppe des periodischen Systems, nämlich bei Chlor und Brom, dieselbe ist, und dementsprechend wird sich bei den Reaktionen, die diese Atome als die aktive photochemische Komponente haben, der Temperaturkoeffizient von derselben Grössenordnung wie bei Jod ergeben müssen. Natürlich nur in Lösungen.

Die eben erwähnte Folgerung konnte bisher an keinem Beispiel geprüft werden. Er ist zwar bei der Reaktion der Photobromierungen

[1]) Pharm. Weekblad 42, 297; 42, 2—8, 8—10.

der aromatischen Verbindungen[1]) (des Toluols) im Lichte der Temperaturkoeffizienten bestimmt worden und hat sich gleich 1·8 ergeben; dieser Wert wird wohl kaum dem wahren Werte der reinen Lichtreaktion der Photobromierung entsprechen, weil er aus den Geschwindigkeitsmessungen des summarischen Vorgangs, bestehend aus einer Lichtreaktion, einer Dunkelreaktion und einer photochemischen Nachwirkung, die dazu noch gegen verschiedene Zusätze sehr empfindlich ist, berechnet worden ist. Der Vorgang ist sehr kompliziert und den quantitativen Messungen schwer zugänglich. Der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion hat sich als sehr hoch erwiesen; seine Werte schwanken von 3·9 bis 5·6. Man ist berechtigt den Schluss zu ziehen, dass der wahre Wert des Temperaturkoeffizienten der reinen Lichtreaktion (nach Abzug aller Dunkelvorgänge berechneten) viel kleiner ausfallen und sich dem Werte 1·4 nähern wird.

Somit kann dieser Fall vorläufig noch nicht in Betracht gezogen werden; weitere Beispiele der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Halogenreaktionen in Lösungen sind mir nicht bekannt, und man ist gezwungen, auf weitere experimentelle quantitative Ergebnisse, die zur Prüfung der oben ausgesprochenen Meinung dienen könnten, zu warten.

Das weitere Studium der Nachwirkungserscheinung bei Jodoformzersetzung hat sich als sehr schwierig gezeigt; mittels der bisher angewandten Versuchsmethode wäre es unmöglich, sie quantitativ zu erforschen. Da es sich um einen Dunkelvorgang handelt, dessen genaueres Studium viel Zeit in Anspruch genommen und mich auf lange Zeit von meiner direkten Aufgabe der Erforschung der photochemischen Vorgänge abgelenkt hätte, so habe ich vorläufig die weitern Untersuchungen in dieser Richtung eingestellt.

4. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Es wurden folgende Substanzen auf ihren katalytischen Einfluss auf die Jodoformzersetzung in Benzol im monochromatischen blauen Lichte $\lambda = 436\,\mu\mu$ geprüft: Ameisensaures Natrium, Kupferacetat, KNO_3, Cyanin, Zimtsäure, Kristallrot, $K_2Cr_2O_7$, Nitrobenzol, Buttersaures Natrium, Triphenylmethan, Amidoazobenzol, Chloroform, Anilin, Anethol, $NaNO_2$, NO_2, Nitrosodimethylanilin, Dimethylnaphteurodin.

---

[1]) L. Bruner und S. Czarnecki, Bul. de l'Ac. d. Crac. 322 (1907), 516 (1910); L. Bruner u. Z. Lahocinsky, ebenda 265 (1909), 560 (1910); L. Bruner und J. Dluska, ebenda 690 (1907).

2. Triphenylmethan und Chloroform beschleunigen, und Kristallrot verzögert die Nachwirkung.

3. Anethol und $NaNO_2$ zerstören die Nachwirkung, wobei Anethol auch die Lichtreaktion stark verzögert.

4. Die übrigen Substanzen sind fast ohne Einfluss auf diese Reaktion.

5. Im Alkohol bleibt der Charakter der Katalyse derselbe wie in Benzol.

6. Um Cyanin in Wasser und Benzol löslich zu machen, genügt es, dasselbe vorher mit einem Tropfen Alkohol zu benetzen.

Moskau, Organ. Laboratorium der Universität.
10. Februar 1911.

Schlusswort zu der Erwiderung von C. von Rechenberg auf meine Arbeit: „Über die Temperaturabnahmen hochmolekularer Dämpfe bei kleinen Drucken“.

Von

Christian Johannes Hansen.

(Eingegangen am 13. 3. 11.)

Da die Erwiderung v. Rechenbergs[1]) auf meine obengenannte Arbeit[2]) sachlich nichts Neues bringt, vielmehr nur Tatsachen unrichtig auffasst und sich meist mit persönlichen Bemerkungen beschäftigt, so kann ich mich mit der Richtigstellung nur einiger Punkte begnügen.

v. Rechenberg behauptet, weder Krafft, noch ich hätten von der Höhe der Dampfdrucke in unsern Apparaten jemals eine richtige Vorstellung gehabt. Genau das Gegenteil trifft zu. Krafft hat von Anfang an beim Quecksilber zahlenmässig auf dessen Dampfdrucke hingewiesen[3]). Meine Arbeiten haben sich gerade mit dem Umstand beschäftigt, warum bei einer Vakuumdestillation in den Dampfsäulen relativ hohe Drucke herrschen. Vermeintlich bei „0 mm beobachtete“ Siedepunkte gibt es also weder bei Krafft, noch bei mir. Da indes v. Rechenberg am Schluss seiner Arbeit meine ganz anders lautende Auffassung dieser Vorgänge richtig wiedergibt, so widerlegt er sich damit selber. —

Wenn, um von einer Reihe ganz willkürlicher Behauptungen abzusehen, v. Rechenberg weiter auf S. 630 erklärt: „Nie haben sie (Krafft und Hansen) bei ihren Veröffentlichungen auf diesen Druckunterschied (zwischen Destillierkolben und Vorlage) als bedeutungsvoll für die Bewertung ihrer Dampftemperaturen hingewiesen,“ so ist diese Behauptung zum mindesten sehr gewagt. Denn ich hatte bereits im Handbuch von Weyl[4]) lange vor Erscheinen von v. Rechenbergs[5]) erster Veröffent-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 628 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 65 (1910).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 247, 264 ff.
[4]) Die Methoden der org. Chemie, Leipzig 1909.
[5]) Journ. f. prakt. Chemie **79**, 475 (1905).

lichung darauf aufmerksam gemacht, dass die gewöhnlich im Laboratorium benutzten Fraktionierkolben viel zu enge Dampfröhren besitzen. Daher entstünde durch gehinderten Abfluss des Dampfes eine Kompression, also Drucksteigerung im Kolben selbt, und es würden infolgedessen der Manometerangabe gegenüber zu hohe Siedepunkte gefunden. Ich hatte v. Rechenberg, der dies in seiner Arbeit übersehen hatte, bereits einmal darauf aufmerksam gemacht[1]). Trotzdem findet sich obige Behauptung auch jetzt wieder.

Aber auch Krafft hatte diesem Umstand volle Beachtung geschenkt[2]).

Noch eigentümlicher ist folgendes: v. Rechenberg hatte empfohlen[3]), man solle, um bei einer Destillation unter vermindertem Druck den Druck genau an der Stelle der Thermometerkugel zu messen, das Manometer oben am Kolbenhals anbringen. Ich hatte nun auf S. 94 gesagt, dass diese Anordnung keineswegs seiner Forderung entspräche. Denn wie ich an einem umfangreichen Zahlenmaterial auch bei höhern Drucken von ca. 10 bis 50 mm nachgewiesen habe, findet sich bei einer Destillation bei 10 mm und höher in einem ganz weiten Siederohr bei völligem Temperaturschutz nach aussen von der Flüssigkeitsoberfläche bis zum Abflussrohr ein bedeutendes Druckgefälle vor, das bis zu 0·2 bis 0·3 mm pro Zentimeter Entfernung betragen kann, das aber durchaus kein Drosselungsphänomen darstellt. Wenn er daher das Manometer oben am Siedekolben — vgl. die Abbildungen Fig. 2 und 3 auf S. 481[3]) — anbringt, sein Thermometer dagegen mehrere Zentimeter davon entfernt, dann begeht gerade er selbst genau den Fehler, den er mir ohne Grund andauernd vorwirft. Denn er misst absolut nicht den Druck des Dampfes dort, wo er die Temperatur feststellt, sondern eben an einer Stelle, wo er nach meinen Versuchen notorisch um etliche Millimeter niedriger ist. Trotz des umfangreichen Zahlenmaterials, das ich zum Beweise dessen beigebracht habe, ignoriert er diesen prinzipiell wichtigen Umstand auch jetzt noch. Ohne indessen meine Beobachtungen zu bestreiten oder experimentell zu widerlegen, verlangt er vielmehr auf S. 634 auch jetzt wieder, ich solle meine Behauptung, seine Anordnung sei nicht richtig, beweisen: „Hansen bemängelt dies Verfahren, ohne dagegen Beweise zu erbringen. Es ist deshalb zwecklos, darauf einzugehen."

Dagegen bemängelt v. Rechenberg auf S. 630—631 (Anmerkung) die Bezeichnung „Vakuum des Kathodenlichts" als zu ungenau, da

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **80**, 449 (1909).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **80**, 245 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 243 (1908).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **79**, 480 (1909).

dieselbe eine Unsicherheit der Temperaturbestimmung von über 30° einschlösse.

v. Rechenberg verwechselt wiederum den praktisch gleich Null zu setzenden Druck im dampffreien Raum mit dem bedeutend höhern Druck im Dampf selbst, demgegenüber erwiesenermassen der Druck im dampffreien Raum nicht in Betracht kommt. Ich habe diesen Umstand auf S. 90, 99, 108 ff. wiederholt betont; denn nach meinen Versuchen, deren Richtigkeit v. Rechenberg nicht bestreitet, hat z. B. der starke Druckabfall an der Kondensationsstelle in geringer Entfernung auf den Temperaturverlauf im Dampf bereits keinen Einfluss, jedenfalls nicht von auch nur näherungsweise 30° und mehr.

v. Rechenberg hat also nicht richtig aufgefasst, um was es sich bei der ganzen Angelegenheit handelt. Seine Bemerkungen treffen daher die Sache überhaupt nicht.

v. Rechenberg bestreitet schliesslich sogar, ich wäre überhaupt nicht berechtigt gewesen, seine Ansichten in meiner Arbeit zu kritisieren. Meine Versuche bildeten „den interessantesten Beleg zu der merkwürdigen Art der Polemik" meinerseits. Denn sie beträfen seine Ansichten gar nicht einmal, da ich nicht etwa die Krafftschen Versuche wiederholt, sondern ganz andere angestellt hätte, auf die sich seine Einwände nicht bezögen. Diese hörten auf, sowie in geschützten Gefässen gearbeitet würde, wo die Kondensation ausgeschlossen wäre. Denn es sei eine „unbestreitbare Tatsache", dass die grössern Krafftschen Temperaturdifferenzen von 20 bis 50° auf wenige Grade durch einfachen Wärmeschutz des Siederohrs herabsänken.

Diese „unbestreitbare Tatsache" existiert aber gar nicht. Ich brauche nur daran zu erinnern, dass ich bei völligem Wärmeschutz zum Teil viel grössere Differenzen als Krafft festgestellt habe, und dass es ganz davon abhängt, in wie grosser Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche man sich befindet, welche Differenzen man beobachtet (Fig. 6 und 8, S. 108 und 110). Dies war ursprünglich nicht bekannt. Zufällig habe ich bei meinen zuerst mitgeteilten Versuchen unter Anwendung von Thermometern das untere immer relativ weit von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt gehabt im Gegensatz zu Krafft, bei dem es oft sogar in die Flüssigkeit eintauchte, so dass ich zuerst niemals die grossen Differenzen beobachtete. Meine und Kraffts Thermometerversuche sind daher nicht so einfach vergleichbar, da Krafft meist ein Stück des ganz gewaltigen Temperaturabfalls nahe der Flüssigkeit mitgemessen hatte. Aber, und das ist wieder die Hauptsache, v. Rechenberg umgeht die Erklärung dieser gegenüber den Krafftschen Werten

noch ganz exorbitant hohen Temperaturdifferenzen nahe der Flüssigkeit; sie sind bei völligem Wärmeschutz da; sie sind mehrere Male grösser als die Werte von Krafft, und doch diskutiert er sie nicht.

Im übrigen genügt es nunmehr vollkommen, dass v. Rechenberg auf S. 134—135 endlich zugibt, dass es Krafft und seinen Mitarbeitern, wie ich nachgewiesen habe, gelungen ist, unter eminent gleichen Druckbedingungen zu arbeiten. Wenn dasselbe v. Rechenberg, der ja überhaupt sich experimentell nicht betätigt, nicht gelingt, so ist das für die Sache gleichgültig; andern Forschern ist das gelungen. Um v. Rechenberg „nur einen" zu nennen und somit seinen Wunsch wörtlich zu erfüllen, will ich ihn u. a. auf die Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1324 ff. hinweisen. Er wird dort Angaben in der von Krafft gemachten Weise finden. Vor allem deshalb, weil er einfach die von mir gefundenen, weitaus die Krafftschen Zahlen übertreffenden Werte ignoriert, war ich also doch wohl berechtigt, seine falschen Ansichten zu kritisieren, wobei ich von der weitern Tatsache absehen will, dass v. Rechenberg die bereits früher von mir festgestellten und neuerdings wieder beobachteten Temperaturabnahmen im Siedekolben bei Drucken von 10—50 mm ebenfalls bestritten hatte.

Die Feststellung obiger Tatsachen, sowie vor allem der Umstand, dass v. Rechenberg andauernd nicht zur Sache gehörende persönliche Bemerkungen in seiner Arbeit gebraucht, genügen für mich, um weitere Publikationen v. Rechenbergs in Zukunft unbeachtet zu lassen, zumal er zwei Jahre nach seiner ersten Publikation es bis heute nicht für erforderlich gehalten hat, auch nur einen experimentellen Befund zu publizieren.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bücherschau.

Die neue Welt der flüssigen Kristalle und deren Bedeutung für Physik, Chemie, Technik und Biologie, von O. Lehmann. VI + 388 S. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1911. Preis M. 12.—; geb. M. 13.—.

Wir sind es schon einigermassen gewohnt, in kurzen Zwischenzeiten Abhandlungen über das Gebiet der flüssigen Kristalle seitens ihres Entdeckers zu empfangen, deren Hauptbestandteil eine wiederholte Darstellung des schon vielemale Dargestellten ist. Auch dieselben Figuren treten auf; allerdings werden ihnen immer wieder neue und interessante zugefügt. Auf solche Weise hofft der Verfasser, die Stellung in der Literatur und Wissenschaftsgeschichte sich gleichsam zu erzwingen, auf welche er einen sicherlich in der Hauptsache wohlbegründeten Anspruch zu erheben hat, und welche er noch nicht genügend realisiert findet.

Der Berichterstatter muss bekennen, dass ihm eine sozusagen philosophischere Auffassung des vorhandenen Zustandes hauptsächlich im Interesse des in erster Linie Beteiligten erfreulicher und erspriesslicher erschiene, als diese so oft wiederholten und dann auch auf neue Attentäter ausgedehnten Reklamationen. Der Verfasser schreibt selbst: „Mir genügte die Freude, Neues gefunden und zum Fortschritte der Wissenschaft beigetragen zu haben". Das bezieht sich auf den Anfang seiner wissenschaftlichen Laufbahn; warum genügt es ihm nicht mehr? Der Berichterstatter darf aus eigener Erfahrung mitteilen, dass man sehr viel behaglicher, ja auch im höhern Sinne glücklicher lebt, wenn man darauf verzichtet, derartige persönliche Ansprüche immer wieder geltend zu machen und aus der Tatsache gelegentlicher gründlicher Aneignungen seitens anderer nur den befriedigenden Schluss zieht, dass hierdurch die Brauchbarkeit der eigenen Leistung für den Gesamtbau der Wissenschaft in unzweideutigster Weise bestätigt ist.

Aber abgesehen von diesen persönlich vergänglichen Anteilen wird man in dem vorliegenden Buche doch mancherlei Neues finden, das aus dem Bekannten hervorzusuchen sich ganz wohl lohnt. Die Darstellung ist die bekannte des Verfassers, der es nicht als einen Raub betrachtet, einem gelegentlichen Einfall wohl auch weiter nachzugehen, als für den vorliegenden Zweck unbedingt erforderlich wäre. Es kommt in diesen Arbeiten ein ausgeprägt visuell gearteter Forscher zur Geltung, bei dem die sprachlichen Zuordnungen offenbar nicht unerheblich von denen der mehr theoretisch denkenden Forscher abweichen. *W. O.*

Das Ödem. Eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Physiologie und Pathologie der Wasserbindung im Organismus von M. H. Fischer, deutsch von K. Knorr und Wo. Ostwald. VIII + 223 S. Dresden, Th. Steinkopff, 1910. Preis M. 6.—.

Dies ist ein ungewöhnlich hübsches Stück Arbeit, von dem befruchtende Wirkungen noch lange und weit sowohl in die angewandte wie in die reine Wissenschaft ausgehen werden. Es handelt sich hier wieder einmal um einen von den Fällen, wo scheinbar eine vollständige Theorie eines Gebietes vorlag, die nur den

kleinen Nachteil hatte, dass sie nicht überall stimmen wollte. Als nämlich der osmotische Druck seine wirksame Hilfe innerhalb der einfachern Gebiete der allgemeinen Chemie, nämlich in dem der verdünnten echten Lösungen so überraschend ausgiebig zur Geltung gebracht hatte, war man ganz und gar überzeugt, dass er diese Eigenschaft innerhalb der physiologischen Erscheinungen um so mehr entfalten müsste, als ja seine Wiege, wie bekannt, an jener Stelle gestanden hatte. Hier aber erwies sich wieder einmal die Natur sehr viel mannigfaltiger, als unsere Meinung von ihr. Zwar einige ausgewählte Erscheinungen waren zweifellos durch jene fundamentalen Beziehungen bestimmt, welche van't Hoff so erfolgreich auf die Deutung der Eigenschaften der Lösungen angewendet hatte; dagegen stellten sich aber alsbald zahlreiche andere Tatsachen heraus, die damit durchaus nicht stimmen wollten, und die daher auf ihre Verursachung in ganz andern Gebieten hinwiesen.

Dem Verfasser gebührt das Verdienst, innerhalb einer grossen und wichtigen Gruppe von Erscheinungen, die sich innerhalb des Organismus durch eine abnorm grosse Wasserbindung seitens der Gewebe kennzeichnen, die unmittelbare Ursache in der Beeinflussung nachgewiesen zu haben, welche Lösungsstoffe auf die Quellungserscheinungen kolloider Gebilde haben. Er weist zunächst nach, dass alle absterbenden Gewebe (die bekanntlich bald nach dem Tode eine stark saure Reaktion annehmen) in Berührung mit Wasser ausgeprägte ödematische Erscheinungen zeigen, und weist auf der andern Seite nach, dass die in Betracht kommenden organischen Kolloide (die den flüssig-flüssigen Systemen angehören) durch Spuren freier Säure ein mehrfach gesteigertes Wasserbindungsvermögen gewinnen. So ist der allgemeine Schluss gegeben, dass überall, wo übernormale Säurebildung im Organismus eintritt (und Kohlensäure ist schon genügend stark für eine solche Wirkung), auch eine übernormale Wasserbindung die Folge ist. Umgekehrt erweist er experimentell das regelmässige Vorhandensein von Säure bei Ödemen.

Säure ist nicht die einzige Ursache von Quellungen, aber die wichtigste. Umgekehrt gibt es Elektrolyte, welche die mittlere Quellung herabsetzen; solche lassen sich als Gegenmittel bei derartigen Schwellungen anwenden. Auch dieser Schluss wird erprobt und eine Injektion vom Natriumzitrat erweist sich als spannungsverminderndes Mittel bei Glaukom.

Dies sind einige Andeutungen über den interessanten Inhalt dieses Buches, dessen Studium sich keineswegs auf die Ärzte und Physiologen beschränken sollte. Auch dem „reinen" Physikochemiker entstehen aus der vorzüglich durchgeführten Untersuchung, wie das ja nicht anders sein kann, zahlreiche und interessante allgemeine Probleme. Diese Quellungserscheinungen sind ja ihrerseits die Folgen der Verteilung des zugesetzten Stoffes zwischen zwei im Gleichgewichte stehenden flüssigen Phasen, deren Gleichgewichte durch die Verschiedenheit der Verteilung gestört wird. Hier knüpft sich dieses Gebiet ungezwungen an die wohlbekannten Vorstellungen an.

Der Verfasser seinerseits wendet als praktischer Arzt die gewonnene allgemeine Anschauung auf einzelne pathologische Fälle an, indem er ein ausgedehntes Kapitel über das Ödem spezieller Organe bringt. Fernere Kapitel behandeln Turgor, Plasmolyse und Plasmoptyse, sowie das überaus wichtige und verwickelte Kapitel der Urinsekretion.

Schliesslich sei noch auf die einführenden Bemerkungen von Wo. Ostwald hingewiesen, der dem Buche des Freundes eine Einleitung beigefügt hat, in

welcher die besondere Stellung dargelegt wird, welche der Kolloidforschung gegenüber der „klassischen“ physikalischen Chemie zukommt. Der Berichterstatter findet diese Darlegungen durchaus zutreffend. *W. O.*

Internationale Zeitschrift für Metallographie. Zentralblatt für die gesamte Theorie und Praxis der Metallegierungen. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von W. Guertler. Band I, Heft 1, Februar 1911. Zwanglose Hefte von 4 Druckbogen; etwa halbjährlich ein Band. Berlin, Gebr. Bornträger 1911. Preis des Bandes M. 20.—.

Die Metallographie ist eines der anschaulichsten Zeugnisse für die technische Wirkung reinwissenschaftlicher Fortschritte. Das Verfahren, die Struktur an polierten und geätzten Schliffen zu beobachten, ist lange bekannt; es gab aber ein so mannigfaltiges und undeutbares Bild, dass seine Anwendung bis auf weiteres zurückgestellt werden musste. Dann brachte Willard Gibbs' Phasengesetz endlich die Möglichkeit einer rationellen Zusammenfassung der Erscheinungen, und tatsächlich ist, seitdem dieser Führer gefunden worden war, eine sehr schnelle und folgenreiche Entwicklung der Frage der Metallegierungen eingetreten. Nicht nur die Bilder der geätzten Dünnschliffe lehrte dieses Gesetz deuten, sondern auch die grosse Fülle der sonstigen Tatsachen, die sich auf Schmelzpunkte, Wärmeerscheinungen, besondere Verbindungen usw. usw. beziehen, haben alle, edes in seiner Weise, entscheidende Förderungen durch jenes Gesetz gefunden. Da andererseits die so erhaltenen Aufklärungen sich als äusserst fruchtbar für die rationelle Auffassung der Eigenschaften der Legierungen erwiesen, die bislang ein Feld unverstandener, bloss empirischer Einzelheiten gewesen waren, so besteht gegenwärtig bereits eine ausgedehnte Wissenschaft von technischer Anwendung dieser neuen Erkenntnisse, die sehr bald dahin führen wird, dass man Metalle von vorgeschriebenen Eigenschaften willkürlich wird herstellen können.

So muss die Gründung der vorliegenden Zeitschrift als durchaus zeitgemäss begrüsst werden. Dass sie alsbald international auftritt, ist gleichfalls ganz und gar im Sinne unserer Zeit. Wenn sie auch noch gegenwärtig diese Aufgabe nur durch die parallele Anwendung der drei „grossen“ Sprachen lösen kann, so lässt sich doch bereits die Zeit voraussehen, in welcher diese durch die allgemeine Hilfssprache ersetzt sein werden.

Da ausserdem der Name des Herausgebers für eine sachgemässe Leitung bürgt, so darf dem Unternehmen eine günstige Prognose gestellt werden. *W. O.*

Physikalische Demonstrationen. Anleitung zum Experimentieren im Unterricht auf höhern Schulen und technischen Lehranstalten von A. Weinhold. Fünfte verbesserte und vermehrte Auflage. Erste Lieferung. V + 352 S. Leipzig, J. A. Barth, 1911. Preis M. 11.—.

Der „Weinhold“ ist längst ein klassisches Hilfsbuch für alle physikalischen Institute geworden; so erübrigt es sich, an dieser Stelle nochmals seinen Charakter und seine grosse Zuverlässigkeit darzulegen. Die gegenwärtige Ausgabe ist in drei Teilen geplant; der vorliegende enthält ausser dem allgemeinen Teil über die Einrichtung des Zimmers und die allgemeinen Apparate die Kapitel Mechanik fester, flüssiger und gasiger Körper sowie die Akustik. *W. O.*

Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, ein Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen. Kritische Literaturübersicht und experimentelle Untersuchungen von A. F. Hollemann. VI + 560 S. Leipzig, Veit & Co., 1910. Preis M. 20.—.

Während die chemische Dynamik in formaler Beziehung seit ihrer vor wenigen Jahrzehnten erfolgten Einführung in das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen Chemie bedeutende Fortschritte gemacht hat, liegen nur wenig Arbeiten über die Frage vor, welche Gesetze sich über die Geschwindigkeitskoeffizienten in stöchiometrischen Beziehungen aufstellen lassen. Über die grundlegenden Versuche von Menschutkin, welche sich auf einige einfachste Verhältnisse bezogen, ist die Wissenschaft in der langen Zwischenzeit nicht viel hinausgegangen.

Der vorliegende starke Band soll das Problem in einer besondern Richtung, die ihrerzeit massgebend für wichtige Theorien in der organischen Chemie geworden ist, weiter bringen. Der Verfasser hat sich das Problem der gegenseitigen Beeinflussung des Substituenten bei der Einführung in den Benzolkern gestellt und einerseits eine grosse Fülle quantitativer experimenteller Untersuchungen hierüber ausgeführt, andererseits die Literatur des Gegenstandes so vollständig wie möglich kritisch durchforscht. Bezüglich des zweiten Substituenten ist er nicht weit über den bereits seit längerer Zeit bekannten Umstand hinausgekommen, dass gewisse vorhandene Substituenten die neu eintretenden nach meta, gewisse andere sie nach ortho und para gleichzeitig dirigieren. Für die Einführung eines dritten Substituenten hat er nun, indem er das Ergebnis als durch verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten gleichzeitiger Vorgänge bedingt ansah, eine Zusammenfassung gefunden, die sich folgendermassen aussprechen lässt. Die Geschwindigkeit bei der Substitution nach o und p ist viel grösser, als die nach m. Die Reihenfolge der Geschwindigkeiten ist für den ersten Fall abnehmend, OH; NH_2; Cl; J; Br; CH_3, für den zweiten CO_2H; SO_3H; NO_2. Hieraus lassen sich, wie gezeigt wird, in der Tat in weitem Umfange die Beobachtungen ableiten. Allerdings macht die Aufstellung quantitativer Beziehungen noch grosse Schwierigkeiten.

Diese Andeutungen aus dem interessanten Inhalte werden genügen, um das wichtige Werk zu kennzeichnen. *W. O.*

Grundriss der anorganischen Chemie von F. Swarts, deutsch von W. Cronheim. VIII + 578 S. Berlin, J. Springer, 1911. Preis M. 14.—.

Der Berichterstatter hat nicht erkennen können, aus welchem Grunde dieses Buch aus dem Französischen ins Deutsche übersetzt worden ist. Es steht in methodischer Beziehung mehrfach hinter dem zurück, was bei deutschen Lehrbüchern schon ziemlich allgemein erreicht ist, und lässt keine besonders grossen Vorzüge erkennen, welche diese Mängel überdecken könnten. Auch der Übersetzer hat nicht Gelegenheit genommen, auf solche Vorzüge hinzuweisen, die sein Unternehmen rechtfertigen würden.

Im übrigen gehört das vorliegende Werk durchaus zu den modernern und bessern seines Gebietes, da es den Gegenstand durchaus von dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft aus behandelt. *W. O.*

Organic Chemistry for the Laboratory by W. A. Noyes, Second edition, revised and enlarged. XI + 291 S. Easton, The Chemical Publishing Co., London, Williams & Norgate, 1911.

Von den reichlich vorhandenen deutschen Anweisungen zur Präparatendarstellung im organischen Laboratorium unterscheidet sich das vorliegende Werk des wohlbekannten amerikanischen chemischen Pädagogen durch das starke Vorwiegen des systematisch-unterrichtlichen Elements. In ganz rationeller Weise wird zunächst die Elementaranalyse, sodann das Verfahren der Trennung durch Destillation und die Schmelzpunktsbestimmung vorgeführt; hier könnte vielleicht noch ein Beispiel der Trennung durch Kristallisation eingeschaltet werden. Alsdann folgen Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw. usw.

Dem Berichterstatter ist nicht bekannt, ob ein Werk dieses Charakters in der deutschen Literatur vorhanden ist. Jedenfalls liegt die Entwicklung des chemischen Unterrichtes in dem hier zum Ausdruck gebrachten Sinne durchans in der Richtung der allgemeinen Entwicklung des Wissenschaftsbetriebes, so dass im Falle des Fehlens eines deutschen Originals die Übersetzung des vorliegenden zweckmässigen Büchleins ins Auge zu fassen wäre. *W. O.*

Die Kristallgruppen nebst ihren Beziehungen zu den Raumgittern von E. Sommerfeldt. VII + 79 S. Th. Steinkopff, Dresden, 1911. Preis M. 3.—.

Durch die Benutzung der Raumgitter unter Zufügung der Wienerschen Erweiterung von der Nichtparallelität der „Bausteine“ kommt der Verfasser in einfachster Weise zu der Aufstellung sämtlicher 32 Kristalltypen. Mit der Voraussetzung paralleler Elemente gewinnt man die holoedrischen Formen, während die Einführung nichtparalleler Elemente die andern ergibt.

Diese Verhältnisse werden in dem vorliegenden Büchlein kurz und sachgemäss dargestellt. Für die holoedrischen Formen sind stereoskopische Abbildungen hinzugefügt, für die andern schematische. Ausserdem ist die Anschaulichkeit noch durch andere Beziehungen gesichert.

So darf dies Schriftchen allen Naturforschern empfohlen werden, da es über gewisse, sehr allgemeine Eigenschaften des Raumes eine Auskunft gibt, die keineswegs geläufig und verbreitet ist, während jene doch von grosser Bedeutung für unser Zuhausesein in unserem Raume sind. *W. O.*

Lehrbuch der analytischen Chemie von H. Wölbling. X + 439 S. Berlin, J. Springer, 1911. Preis M. 8.—.

Das Eindringen der neuern physikalischen Chemie in das Gesamtdenken des heutigen Chemikers wird durch das vorliegende Werk ganz besonders eindringlich gekennzeichnet. Denn es geht durch den Ort seiner Entstehung in gerader Linie auf die Tradition Heinrich Rose-Finkener zurück, welche seinerzeit das konservativste Element innerhalb der ganz vorwiegend konservativ gerichteten Berliner Chemiker repräsentierte. So rechtfertigt der Verfasser denn auch sachgemäss den Anschluss an moderne Vorstellungen durch den praktischen Erfolg der Ionenanschauung für Lehre und Forschung. Das ist zweifellos die beste Anerkennung, die diesen Anschauungen zuteil werden kann, ja tatsächlich die einzige, die auf die Dauer durchschlagend ist.

Was nun die Ausführung dieses Lehrbuches der analytischen Chemie anbelangt, so ist besonders hervorzuheben, dass die allgemeinen Gesetze und Beziehungen in einem sehr ausgedehnten allgemeinen Teil für sich dargestellt worden sind. Hierdurch hat der spezielle Teil in sehr starkem Masse reduziert werden können. Man wird eine solche Scheidung von zwei Seiten ansehen können, nämlich von der der Ordnung oder Systematik und von der der Pädagogik. Während der erste Gesichtspunkt die getroffene Wahl durchaus rechtfertigt, bleibt für den andern Gesichtspunkt die Frage übrig, ob es nicht pädagogisch zweckmässiger ist, die Einzelheiten und die Allgemeinheiten so ineinander zu arbeiten, dass die letztern erst jedesmal dort eingeführt werden, wo der spezielle Vortrag das erste Beispiel ihrer praktischen Anwendung bringt. Denn die Allgemeinheiten sind ja nichts als Ordnungsgrundlagen für das leichtere und sicherere Behalten der Einzelfälle, die ihrerseits immer wieder den eigentlichen Inhalt alles Wissens bilden. So erscheint es psychologisch richtiger, erst die Dinge zu bringen, die geordnet werden sollen, ehe man von den Gesetzen redet, nach denen sie geordnet werden können.

Immerhin kann dies Verfahren mit einem Buche, das im ersten Sinne geschrieben ist, derart verbunden werden, dass man den Unterricht tatsächlich an solchen praktischen Beispielen vor sich gehen lässt und in jedem einzelnen Falle auf die betreffende Stelle des Lehrbuches verweist. Hierdurch wird vielleicht die Fähigkeit gesteigert, in jedem Sonderfalle die Möglichkeit seiner Unterordnung unter das allgemeine Gesetz zu erkennen.

Was nun den speziellen Inhalt des Buches anbelangt, so hat es dem Berichterstatter nach einzelnen Stichproben keinen Anlass zur Beanstandung ergeben. Nur einen systematischen Punkt möchte er hervorheben. Wenn man sachgemäss von den Grundbegriffen der Chemie, reiner Stoff, Lösung und Gemenge, ausgeht und systematisch zunächst die Trennung eines Gemenges in seine Bestandteile, die je nach der Formart dieser ganz verschiedene Methoden beansprucht, darauf die Trennung einer Lösung in ihre Bestandteile, und endlich die aus diesen Vorgängen sich von selbst ergebende Definition des reinen Stoffes behandelt, so gewinnt man hierbei gleichzeitig eine systematische Übersicht aller analytischen Trennungsoperationen, die die notwendige Einleitung jedes Lehrbuches der analytischen Chemie bilden. So einfach dieser Gedanke ist, so wenig findet er sich konsequent in der vorhandenen Literatur durchgeführt, und der Berichterstatter muss selbst bekennen, dass erst die grundsätzlichen Untersuchungen, die er in seinen „Prinzipien der Chemie“ niedergelegt hat, ihm Klarheit über diese Grundfragen gebracht hat. In der neuesten Auflage seines Werkes über analytische Chemie ist auf diesen Hauptpunkt Rücksicht genommen worden, doch soll dies künftig noch schärfer und grundsätzlicher geschehen. So kann dem Verfasser des vorliegenden Werkes auch kein Vorwurf daraus gemacht werden, dass er diese systematische Stellung der analytischen Operationen nicht ganz so zur Geltung gebracht hat, wie es gut wäre.

Im Summa wird man also das vorliegende Werk als ein fortschrittliches begrüssen können, dem auch eine nicht unerhebliche Förderung der allgemeinen Sache, nämlich der rationellen chemischen Analyse, zu danken sein wird.

W. O.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

